



Greffage d'espèces organiques à la surface du silicium.

Samira Fellah

► To cite this version:

Samira Fellah. Greffage d'espèces organiques à la surface du silicium.. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Ecole Polytechnique X, 2003. Français. NNT : . pastel-00001069

HAL Id: pastel-00001069

<https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00001069>

Submitted on 8 Feb 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'ECOLE POLYTECHNIQUE

Spécialité : Sciences des Matériaux

par

Samira FELLAH

Sujet

Greffage d'espèces organiques à la surface du silicium

Soutenue le 13 Novembre 2003 devant le jury composé de :

A. ETCHEBERRY	Président
Y. CHEVALIER	Rapporteur
D. STIÉVENARD	Rapporteur
G . DELAPIERRE	Examineur
J.-N. CHAZALVIEL	Directeur de thèse
F. OZANAM	Examineur

Remerciements

Cette thèse a été réalisée grâce à une bourse d'études qui m'a été octroyée par la commission Algéro-Française chargée de la coopération scientifique et technique. Je saisis cette occasion pour remercier les responsables de cette commission.

Je remercie le directeur du laboratoire Michel Rosso, de m'avoir accueillie pendant ces trois années de travail au laboratoire de Physique de la Matière Condensée.

Je ne saurais suffisamment exprimer toute ma reconnaissance à Jean-Noël Chazalviel et François Ozanam qui ont encadré cette thèse. Je les remercie vivement pour leur disponibilité et leur compréhension que j'ai tout particulièrement appréciées tout au long de ces trois années. J'ai ainsi bénéficié de leurs grandes connaissances scientifiques, de leur rigueur, et de leur persévérance.

Je remercie Monsieur Arnaud Etcheberry de m'avoir fait l'honneur d'accepter la présidence de ce jury et d'avoir consacré une partie de son temps précieux pour les expériences de photoémission X, et pour les nombreuses discussions que nous avons eues tout au long de ce travail.

Je remercie vivement Messieurs Y. Chevalier, D. Stiévenard et G. Delapierre pour avoir accepté de faire partie du jury et qui ont bien voulu lire cette thèse avec attention et sont venus de loin pour la soutenance.

Mes chaleureux remerciements vont à toute l'équipe d'électrochimie et couches minces: Philippe Allongue, Robert, Catherine, Rabah, Anne Moraillon, Anne Chantal, Fouad, Anne Faucheux, Kamila et Patricia, pour leur aide et leurs conseils.

Ce travail a donné lieu à des collaborations. Je remercie toute l'équipe d'électrochimie de l'Institut Lavoisier de l'Université de Versailles-St-Quentin-en-Yvelines, particulièrement Jacky Vigneron, pour leur aide et leur gentillesse. Mes remerciements vont à Alain Sacuto, de l'ESPCI, pour les analyses de spectroscopie Raman et à Michel Schtchakovsky, de la société ISA-Jobin-Yvon, pour les mesures de spectroellipsométrie.

J'adresse mes remerciements à tous les membres du laboratoire PMC, particulièrement à Philippe Barboux, Khalid, Anne-Marie Hernecq, Anne-Marie Jonquères, Jeannette Lepage et Annick Plumey-Chantebout, pour leur accueil chaleureux, leur aide efficace et leur compagnie amicale.

Merci à Philippe Bujard et Christian Vasseur pour leur aide technique et pour la réalisation des pièces mécaniques dont nous avons eu besoin.

Je voudrais tout particulièrement remercier Denille, Fadoua, Keyvan, Kiran, Maddalena, Marc-Olivier, Marcus et Sabeha, qui m'ont soutenue et encouragée durant ces trois années et avec qui j'ai passé d'excellents moments.

Toute ma reconnaissance va à mes parents, mon frère Zine, ma sœur Hanane, qui n'ont épargné aucun effort pour m'aider, m'encourager et me soutenir. Je ne les en remercierai jamais assez.

Table des matières :

INTRODUCTION GÉNÉRALE	5
I- TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES.....	11
I-A- Techniques préparatives.....	13
I-A-1- LA PROCÉDURE D'HYDROGÉNATION.....	13
I-A-1-a- Préparation des surfaces hydrogénées de Si atomiquement rugueuses	13
I-A-1-b- Préparation des surfaces hydrogénées de Si atomiquement planes.....	14
I-A-2- MÉTHODES DE MODIFICATION	15
I-A-2-a- Modification électrochimique.....	15
I-A-2-b- Modification thermique.....	16
I-A-2-c- Modification catalysée	16
I-A-2-d- Modification photochimique	17
I-B- Méthodes de caractérisation.....	17
I-B-1- ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE	17
I-B-1-a- Caractérisation ex-situ de la surface plane	18
I-B-1-b- Caractérisation infrarouge in-situ	21
I-B-2- ANALYSE PAR PHOTOÉMISSION X	25
I-B-2-a- Principe de la méthode d'analyse XPS	25
I-B-2-b- Déplacement chimique en XPS	26
I-B-2-c- Profondeur analysée par XPS	27
I-B-3- ANALYSE PAR ELLIPSOMÉTRIE.....	27
I-B-4- SPECTROSCOPIE RAMAN.....	28
I-B-5- PHOTOLUMINESCENCE.....	29
II- ETUDE DE L'ALKYLATION DES SURFACES DE SILICIUM PAR VOIE	
 ÉLECTROCHIMIQUE.....	33
II-1- RÉSULTATS OBTENUS PAR DES TECHNIQUES EX-SITU.....	35
II-1-a- Mesures IR ex-situ	35
II-1-b- Mesures par photoémission X.....	37
II-1-c- Analyse et discussion des résultats.....	39

II-2- RÉSULTATS DES MESURES IR IN-SITU.....	40
II-3- ANALYSE DES RÉSULTATS DE SPECTROSCOPIE IR IN-SITU.....	44
II-3-a- Mécanismes possibles de greffage électrochimique	44
II-3-b- Charge caractéristique Q_0 pour la modification d'une surface	46
II-3-c- Effet de l'halogène sur les propriétés électroniques de la surface.....	51
II-3-d- "Relaxation" de l'absorption νSiH lorsque le courant est interrompu.....	54
II-3-e- Cinétiques obtenues sur surface rugueuse.....	56
II-4- MÉCANISME DE GREFFAGE.....	58
II-4-a- Schéma réactionnel	58
II-4-b- Modélisation cinétique.....	59
II-4-c- Comparaison avec les expériences	63
II-4-d- Cas des surfaces rugueuses : Simulation numérique	65
II-5- CONCLUSION SUR L'ALKYLATION ÉLECTROCHIMIQUE	70
 III- COMPARAISON DES DIFFÉRENTES MÉTHODES DE MODIFICATION	71
III-1- Modification de la surface de SiH (111) par des alcènes	73
III-2- Modification de la surface de SiH (111) par des réactifs de Grignard	77
III-3- Mécanisme de la modification thermique de la surface de SiH (111) par des réactifs de Grignard.....	80
III-3-a- Effet de la présence d'halogéno-alcanes.....	80
III-3-b- Effet du type de dopage du silicium	83
III-3-c- Discussion	85
III-4- Effet de la température sur le greffage des longues chaînes alkyles	88
 IV- GREFFAGE DE RADICAUX NON SATURÉS- FORMATION DE POLYMÈRES	
IV-1- INTRODUCTION.....	95
IV-2- RÉSULTATS	95
IV-2-a- Ellipsométrie	95
IV-2-b- IR ex-situ	98
IV- 2-b-1- Modification à partir du bromure de phénylmagnésium.....	98
IV- 2-b-2 - Modification à partir du bromure de 4- chlorophénylmagnésium	100
IV- 2-b-3 - Modification à partir du bromure de vinylmagnésium.....	101
IV- 2-b-4 - Modification à partir du bromure d'éthynylmagnésium et du chlorure d'éthynylmagnésium.....	103

IV-2-c- IR in-situ	105
IV-2-c-1- IR in-situ sur la surface SiH(111) modifiée par le bromure de phénylmagnésium.....	105
IV-2-c-2- IR in-situ sur la surface SiH(111) modifiée par le bromure d'éthynylmagnésium	106
IV-2-d- Photoémission X.....	107
IV- 2-d-1- Modification à partir du bromure de phénylmagnésium	107
IV- 2-d-2 - Modification à partir du bromure de 4-chlorophénylmagnésium	110
IV- 2-d-3 - Modification à partir du bromure de vinylmagnésium.....	112
IV- 2-d-4 - Modification à partir du chlorure d'éthynylmagnésium.....	119
IV-2-e- Photoluminescence.....	126
IV-2-f- Spectroscopie Raman	130
IV-3- DISCUSSION.....	132
IV-3-a- Caractérisation des polymères obtenus à partir du bromure de phénylmagnésium et du bromure de 4-chlorophénylmagnésium.....	132
IV-3-b- Caractérisation des polymères obtenus à partir du bromure de Vinylmagnésium	136
IV-3-c- Caractérisation des polymères obtenus à partir du chlorure et du bromure d'éthynylmagnésium	137
IV-4- MÉCANISMES DE POLYMÉRISATION	138
IV-4-a- Mécanisme de polymérisation à partir du bromure de phénylmagnésium et du bromure de 4-chlorophénylmagnésium.....	138
IV-4-b- Mécanisme de polymérisation à partir du bromure de vinylmagnésium et des halogénures d'éthynylmagnésium.....	141
IV-5- CONCLUSION SUR LA POLYMÉRISATION EN SURFACE.....	143
 CONCLUSION GÉNÉRALE	 145
Annexes	151
1- Calcul du « diamètre » d'une chaîne	155
2- Calibration de la mesure infrarouge	156
 RÉFÉRENCES	 161

Introduction générale

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La modification de la surface du silicium par des espèces organiques est devenue un sujet de très haut intérêt pendant la dernière décennie.^{1,2} La découverte de la passivation de la surface du silicium par des terminaisons hydrogènes,^{3,4} quasi idéale mais relativement vulnérable, a ouvert un nouveau domaine de recherche pour la formation de monocouches ordonnées, plus stables et/ou présentant des propriétés spécifiques. De telles couches devraient susciter de nouvelles applications. Les motivations pour de telles études incluent la recherche d'autres méthodes pour la passivation électronique et chimique de la surface de silicium, le besoin de films diélectriques ultra-minces en vue des applications à la microélectronique, la conception de capteurs intégrés,^{5,6} l'optimisation d'électrodes pour l'injection de charges dans les solides organiques,^{7,8} et plus généralement la recherche d'alternatives au système Si/SiO₂ trop peu sélectif en ce qui concerne la réactivité chimique de SiO₂ et qui peut devenir très imparfait du point de vue de l'isolation lorsque la taille des dispositifs décroît, ce qui motive les recherches pour le développement de l'électronique moléculaire.

Dans ce contexte, les surfaces modifiées peuvent s'avérer intéressantes en présentant une bonne stabilité chimique et une bonne passivation électronique (faible concentration d'états électroniques dans la bande interdite), ou pour modifier localement la réactivité de la surface en vue d'un traitement ultérieur (initiation de la formation de silicium poreux, réalisation de capteurs ou de dépôts métalliques de morphologie contrôlée). Ceci a motivé des efforts pour la réalisation de la liaison directe silicium-carbone, qui présente une bien meilleure stabilité chimique que le pont plus classique Si-O-C,^{9,10} tout en préservant une interface exempte de défauts électroniques.¹¹⁻¹³

La préparation de surfaces atomiquement planes a été rapportée pour la première fois par Chabal et collaborateurs.¹⁴ Les travaux de Chidsey et *al.*^{15,16} ont toutefois mis en évidence l'importance d'éliminer toute trace d'oxygène afin de réaliser une surface dépourvue de défauts et ceux d'Allongue et *al.* ont montré l'importance de conserver une partie de l'échantillon dépoli.¹⁷ En parallèle, des travaux ont été réalisés sur des surfaces de silicium poreux,¹⁸⁻²⁴ également hydrogénées bien que désordonnées mais de caractérisation plus facile.

Les voies de synthèse qu'on peut envisager pour réaliser l'opération de greffage sont variées. Dans tous les cas, les surfaces modifiées sont initialement hydrogénées. Certains chercheurs ont mis au point des modifications par voie chimique. Lewis²⁵ a réalisé des modifications à la

surface du silicium par halogénéation (PCl_5) suivie d'une réaction avec des réactifs de Grignard. Ce procédé a été étudié en détail par Chidsey et *al.*²⁶ Plusieurs méthodes de greffage moléculaire proposées dans la littérature² sont basées sur la réaction directe avec la surface hydrogénée de réactifs de Grignard^{21,27} ou organolithiens²² par voie thermique. Une autre approche est celle de l'hydrosilylation (addition de SiH sur une double ou une triple liaison). C'est l'approche suivie dans les premiers travaux publiés dans le domaine, par le groupe de Chidsey, où la réaction est initiée par des peroxydes d'acyles (initiation radicalaire).²⁸ Des travaux sur l'hydrosilylation ont été effectués avec des alcènes, par voie photochimique,^{27,29-31} thermique,³²⁻³⁴ ou en présence d'un catalyseur.^{9,27,35} En particulier, Buriak et *al.*² ont décrit une réaction d'hydrosilylation des alcènes, en présence d'un acide de Lewis utilisé comme catalyseur (chlorure d'éthyl aluminium : EtAlCl_2).²³ D'autres études ont aussi été réalisées par réaction d'hydrosilylation thermique avec des aldéhydes³⁶ et des alcools,³⁷⁻³⁹ mais ces méthodes conduisent à la formation de liaisons Si-O-C et non pas Si-C. Enfin, Linford et *al.* ont développé une méthode mécano-chimique où la surface est greffée à partir d'alcènes ou d'alcyne par rayure de la surface.⁴⁰

Toutes ces études ont montré que la surface de silicium modifiée est habillée d'un film moléculaire organique qui améliore sa stabilité. De nombreuses expériences de greffage de molécules organiques sous ultra-vide ont par ailleurs aidé à préciser les interactions entre surface et molécules, et permis de mieux comprendre les propriétés des interfaces et les mécanismes de certaines réactions de greffage.⁴¹⁻⁴⁷

D'autres travaux ont été réalisés en modifiant la surface de SiH par voie électrochimique comme ceux de Sailor²⁴ par réduction de halogéno-alcanes, de Buriak par oxydation ou réduction d'alcyne,⁴⁸ et d'Allongue, qui s'est intéressé au greffage de groupements aromatiques par réduction d'ions diazonium.^{49,50} Enfin une autre méthode de greffage électrochimique a été développée au laboratoire et sera le sujet central de cette thèse : il s'agit de réactions de substitution des liaisons Si-H de la surface hydrogénée par mécanisme radicalaire initié par voie anodique dans des réactifs de Grignard.⁵¹⁻⁵³

Après un premier chapitre décrivant les techniques de caractérisation utilisées pour l'analyse des surfaces modifiées, le travail décrit dans ce manuscrit est divisé en trois parties :

- La première partie (chapitre II) porte sur l'étude de l'alkylation des surfaces de silicium par voie électrochimique. Dans un premier temps, nous décrirons la procédure d'hydrogénation utilisée pour la préparation des surfaces hydrogénées de silicium atomiquement rugueuses et planes. Puis nous nous focaliserons sur le greffage de

groupements alkyles par anodisation dans un réactif de Grignard. Nous citerons les différentes méthodes de caractérisation utilisées pour l'analyse des surfaces de silicium modifiées. Dans un second temps, nous proposerons un mécanisme de greffage au niveau moléculaire ainsi qu'un modèle cinétique détaillé.

- La deuxième partie (chapitre III) présente une comparaison des résultats obtenus à partir de la modification électrochimique avec les autres méthodes de modification, telles que la modification thermique à partir des réactifs de Grignard et les modifications thermique et photochimique à partir des alcènes.
- La troisième et dernière partie (chapitre IV) de ce travail porte sur le greffage d'espèces insaturées. Dans ce chapitre, nous étudierons la modification de la surface de silicium à partir de réactifs de Grignard formés à partir de groupes insaturés, en comparant avec le cas précédent de l'alkylation (chapitre II). Les surfaces ainsi modifiées sont couvertes de couches polymériques que nous caractériserons, en proposant un mécanisme de polymérisation correspondant à chaque cas.

Chapitre I

Techniques expérimentales

I- TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Dans cette partie nous décrirons d'une part les procédures de préparation des surfaces de silicium pour le greffage de groupements organiques ainsi que les différentes méthodes de modification utilisées, d'autre part les diverses techniques utilisées pour la caractérisation des monocouches organiques formées sur la surface.

I-A - Techniques préparatives

Nous allons commencer par décrire les différentes étapes pour la préparation de la surface de silicium hydrogénée rugueuse et plane, puis les différentes méthodes de modification.

I-A -1- La procédure d'hydrogénation

La préparation de l'échantillon se fait juste avant la modification de la surface, car la surface hydrogénée manque de stabilité. Elle est stable à l'air à l'échelle de quelques dizaines de minutes. Pour des durées plus longues, il est important de conserver l'échantillon hydrogéné sous argon pour qu'il ne se dégrade pas.

I-A-1-a - Préparation des surfaces hydrogénées de silicium atomiquement rugueuses

La préparation de la surface consiste en un nettoyage dans une solution acide-oxydant, afin d'éliminer les contaminants (graisses, éléments étrangers,...) et d'obtenir des surfaces bien propres, suivi d'une étape de dissolution de l'oxyde en milieu fluorure. La procédure suivante est utilisée :

- 10 minutes dans le mélange sulfochromique (solution de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dans H_2SO_4). Ce mélange permet d'éliminer les traces organiques et de créer un film d'oxyde à la surface du silicium.
- Triple rinçage à l'eau distillée.
- Quelques secondes dans l'acide fluorhydrique à 48%, pour enlever la couche d'oxyde et obtenir une surface propre et hydrogénée.
- Double rinçage à l'eau distillée.

Ce cycle est répété deux fois jusqu'à ce que la surface de l'échantillon soit parfaitement sèche à la sortie du bain de HF. Si-H étant hydrophobe, on considère que la surface est alors parfaitement propre. Toutefois la spectroscopie infrarouge indique qu'une telle surface est rugueuse à l'échelle atomique.¹

I-A-1-b - Préparation des surfaces hydrogénées Si-H (111) atomiquement planes

Pour étudier le greffage, il est préférable de partir d'une surface parfaitement ordonnée à l'échelle atomique : terrasses atomiquement planes de grandes dimensions ($\sim 0,1\mu$) et marches monoatomiques. Des surfaces hydrogénées atomiquement planes sont obtenues sur Si (111) par attaque chimique dans une solution de NH_4F .

Les deux éléments essentiels pour obtenir une bonne surface hydrogénée SiH atomiquement plane sont l'absence d'oxygène dissous dans les bains de décapage,² et la présence d'une partie dépolie (anode sacrificielle) sur l'échantillon de silicium étudié.³ Une petite partie sur l'extrémité de l'échantillon de silicium est donc dépolie à l'aide de papier abrasif. Pendant la réaction, les bulles d'hydrogène créées à la surface s'accrochent sur cette partie dépolie en laissant la partie polie propre et homogène.

La préparation chimique des surfaces planes s'articule en plusieurs étapes :

- **Rinçage** : on élimine la graisse, les résidus de cire et les particules de poussière déposées sur la surface de l'échantillon en utilisant un bain de trichloréthylène puis d'acétone.
- **Décapage** : On laisse l'échantillon une quinzaine de minutes dans une solution à parts égales d'acide sulfurique (96%) et d'eau oxygénée (30%), à 80°C. Ce traitement très énergique élimine les impuretés (organiques ou métalliques) et forme une couche d'oxyde. L'échantillon est ensuite rincé à l'eau ultra pure.
- **Hydrogénation** : L'attaque anisotrope de la surface de l'échantillon a lieu pendant une dizaine de minutes dans une solution de fluorure d'ammonium (40%), dégazée préalablement par barbotage d'azote. Ce traitement élimine la couche d'oxyde et hydrogène la surface. Le rinçage se fait avec de l'eau ultra pure dégazée par le même procédé que pour la solution de NH_4F . L'utilisation d'eau désoxygénée évite les attaques localisées dues à l'oxygène. Les liaisons Si-H rendant la surface hydrophobe, on considère que l'hydrogénation a bien réussi lorsque l'échantillon sort parfaitement sec du bain de NH_4F , et que l'eau glisse sur la surface lors du dernier rinçage.⁴

I-A -2- Méthodes de modification

Différentes méthodes de modification ont été mises en œuvre pour réaliser le greffage de groupements organiques à la surface du silicium. Il paraît intéressant d'évaluer les diverses méthodes de modification pour connaître leurs intérêts respectifs en analysant les différents résultats obtenus à partir de la même surface de silicium hydrogénée. Cette comparaison sera faite au chapitre III. Nous nous contentons ici de décrire les procédures utilisées pour la modification des surfaces.

I-A -2-a- Modification électrochimique

Pour les études électrochimiques, nous avons utilisé deux types de cellule à deux électrodes. La première cellule est une cellule classique, qui sert à modifier des surfaces destinées à être caractérisées ex-situ. Elle se présente sous la forme d'une cuvette parallélépipédique en téflon, matière qui résiste à l'acide fluorhydrique, représentée schématiquement sur la figure I-1. La contre électrode doit être inerte afin que le passage d'un courant ne modifie pas la composition de l'électrolyte. Dans les électrolytes utilisés, une feuille de cuivre répond à cette exigence.

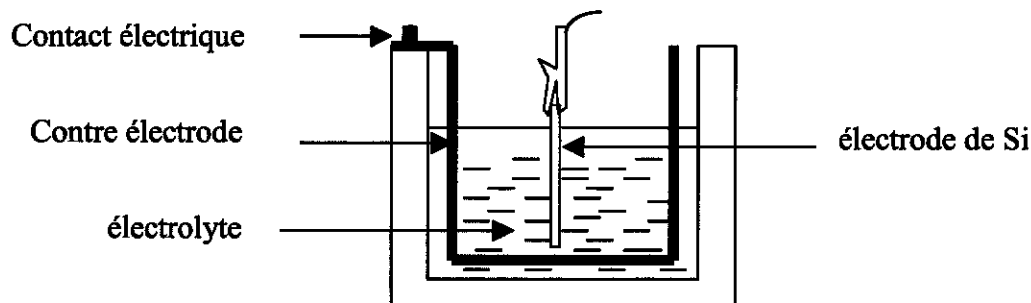


Figure I-1 : Schéma de la cellule électrochimique pour le greffage sans caractérisation in-situ. La cellule est utilisée sous boîte à gants.

La surface est modifiée par réaction anodique dans un Grignard RMgX (R : radical organique, X : halogène). L'échantillon de silicium est utilisé comme électrode positive (anode). Il s'agit d'une réaction d'oxydation pour le silicium. L'électrolyse conduit à la formation d'espèces radicalaires,⁵ essentiellement le groupe R^\bullet . Plusieurs organomagnésiens ont été utilisés, suivant le radical organique R à greffer.

La manipulation se fait à l'intérieur d'une boîte à gants afin de s'assurer qu'il n'y a aucune présence d'eau et d'oxygène. La densité de courant appliquée est typiquement de l'ordre de $0,5 \text{ mA/cm}^2$. Une fois la modification de la surface réalisée, l'échantillon de silicium subit plusieurs rinçages avant d'être analysé par spectroscopie infrarouge:

- Deux rinçages avec de l'éther anhydre
- Un rinçage dans le bromobutane
- Ethanol
- Eau distillée
- Quelques minutes dans l'acide trifluoroacétique
- Puis dernier rinçage avec de l'eau distillée.

Les deux premières étapes de rinçage se font à l'intérieur de la boîte à gants. Le rinçage avec l'acide trifluoroacétique permet d'éliminer toute trace de magnésie éventuellement formée sur la surface modifiée.

Des études de spectroscopie infrarouge in-situ ont également été faites en utilisant une seconde cellule. Celle-ci sera décrite à la partie I-B.

I-A –2-b- Modification thermique

L'activation par voie thermique est basée sur la réaction d'un alcène ou d'un Grignard avec la surface hydrogénée à haute température. Il faut d'abord dégazer la solution organique pendant 30 minutes à l'aide d'argon afin d'éliminer toute trace d'oxygène. Ensuite, on chauffe la solution organique contenant l'échantillon préalablement hydrogéné à une température que l'on optimise expérimentalement.^{6,7} Cette température dépend de la structure de la molécule que l'on veut greffer et de la réactivité de la surface. Dans notre cas, les modifications thermiques se font généralement entre 90°C et 95°C pendant 15 à 16 heures.

I-A –2-c- Modification catalysée

La liaison Si-H est faiblement réactive car peu polaire ce qui nécessite d'activer la réaction de substitution des atomes d'hydrogène par des molécules organiques. L'une des solutions consiste à utiliser un catalyseur pour promouvoir la réaction de substitution. Conformément à la littérature, nous avons utilisé le chlorure d'éthylaluminium.⁸⁻¹⁰ Ce dernier active les liaisons SiH et facilite la réaction d'hydrosilylation (addition de SiH sur doubles liaisons C=C). Comme il se doit, le catalyseur n'est pas consommé dans la réaction. Dans notre cas nos réactions catalysées se font à une température comprise entre 90°C et 95°C pendant une durée de 15 à 16 heures.

I-A -2-d- Modification photochimique

Dans ce cas, il s'agit d'irradier la solution des précurseurs à une longueur d'onde appropriée pour activer la réaction.^{11,12} Dans notre cas, on utilise une longueur d'onde dans le domaine de l'ultra violet (312 nm). L'intensité de l'éclairement utilisée est d'environ 3 mW/cm².

Après avoir hydrogéné la surface du silicium, l'échantillon est introduit dans un tube de Schlenk (voir figure I-2) contenant le réactif organique que l'on dégaze à température ambiante, en barbotant avec de l'argon, pendant 30 minutes. On ferme le tube pour garder le système sous atmosphère inerte, on scelle les orifices par du parafilm, et on laisse réagir le silicium sous rayonnement UV pendant 3 heures.

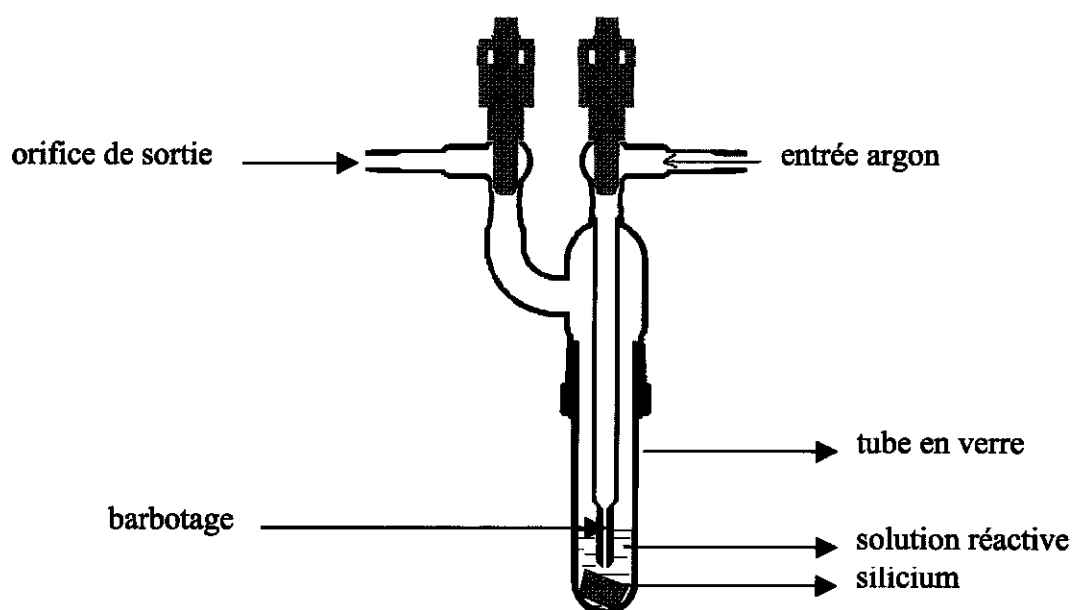


Figure I-2 : Schéma du Schlenk utilisé pour les modifications photochimiques

I-B- Méthodes de caractérisation

Diverses techniques de caractérisation ont été utilisées pour analyser la surface de silicium modifiée et comprendre le mécanisme de greffage au niveau moléculaire.

I-B-1- Analyse par spectroscopie infrarouge

Afin d'évaluer l'efficacité du greffage du silicium après modification, nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier, qui permet d'identifier les liaisons chimiques présentes à la surface.

La spectroscopie par transformée de Fourier repose sur l'utilisation optimale de toute l'énergie délivrée par la source lumineuse pendant le temps d'une mesure, contrairement au cas des techniques de spectroscopie dispersive où les différents éléments spectraux sont analysés séquentiellement. L'arrangement optique qui permet la mise en œuvre de la technique est un interféromètre de Michelson. La transformée de Fourier du signal enregistré en fonction du déplacement du miroir mobile de l'interféromètre est le spectre d'énergie du rayonnement.

Le spectromètre utilisé pour les expériences est un Bomem MB 100. Pour les expériences en géométrie de réflexions internes multiples, on utilise le port de sortie du faisceau infrarouge et un montage optique fait au laboratoire pour focaliser le faisceau sur l'échantillon, le collecter et le refocaliser sur un détecteur $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ photovoltaïque refroidi à 77 K.

Avant d'entamer les mesures infrarouge, on purge l'enceinte du spectromètre avec de l'azote (N_2) pour évacuer le CO_2 et la vapeur d'eau, dont la présence perturbe la détection des signaux de faible intensité.

I-B-1-a- Caractérisation ex-situ de la surface plane

Sauf précision contraire, les échantillons utilisés sont des substrats de silicium monocristallin de type p, de résistivité comprise entre 6 et 10 $\Omega\text{ cm}$ et d'orientation (111). Leurs dimensions sont $15 \times 15 \times 0,5\text{ mm}^3$ et ils sont utilisés en géométrie de réflexions internes multiples (voir figure I-3). Pour cela, les échantillons sont polis sous forme de prisme avec des biseaux à 45° grâce à un support en aluminium ; ils sont fixés à ce dernier avec de la cire qui permet de protéger en même temps les faces de l'échantillon. Les biseaux sont polis manuellement en utilisant une succession de papiers abrasifs puis de la pâte diamantée de grain 7 μm , 3 μm , puis 1 μm .

Le silicium que nous utilisons est faiblement dopé, afin de rester bien transparent au rayonnement infrarouge, et purifié par fusion de zone, pour minimiser la concentration en oxygène interstitiel. En effet, après croissance par le procédé Czochralski, la concentration d'oxygène présente dans le silicium est relativement élevée et les atomes d'oxygène interstitiels (Si-O-Si) causent une absorption gênante vers 1100 cm^{-1} .

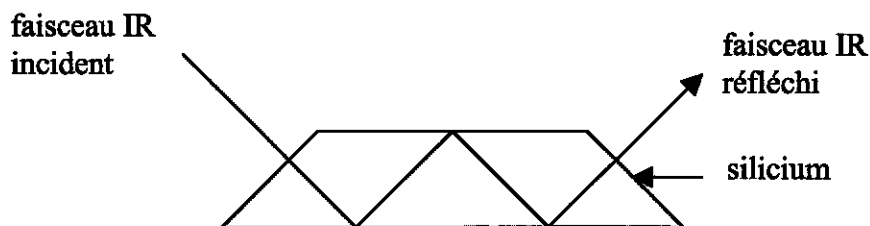


Figure I-3 : Schéma de l'échantillon de silicium pour les études par spectroscopie IR en géométrie de réflexions internes multiples.

Dans nos mesures IR, on enregistre un spectre de l'échantillon terminé SiH qui sera considéré comme état de référence (I_1), puis on enregistre un deuxième spectre du même échantillon modifié (I_2 , après greffage). A partir de ces deux spectres on calcule le changement

d'absorbance par réflexion qui est défini par :
$$\Delta A = \frac{1}{\mathcal{N}} \ln \frac{I_1}{I_2}$$

où \mathcal{N} est le nombre de réflexions utiles qui, dans le cas de la figure I-3, est égal au rapport de la largeur de l'échantillon de silicium sur son épaisseur.

Lors de la réflexion d'un faisceau infrarouge sur une surface, l'état de polarisation du rayonnement détermine quelles sont les vibrations des espèces superficielles pouvant être excitées. En lumière polarisée s, le champ électrique infrarouge est parallèle à la surface sur laquelle se réfléchit le rayonnement. Il ne permet donc pas de détecter les vibrations de moment dipolaire perpendiculaire à la surface. En lumière polarisée p, le champ électrique infrarouge a une composante perpendiculaire et une composante parallèle à la surface réfléchissante. Il permet donc de détecter une vibration de moment dipolaire parallèle ou perpendiculaire à cette surface.

Idéalement, sur une surface (111) de silicium, il n'y a qu'une seule liaison Si-H par atome de silicium et celle-ci est perpendiculaire à la surface.¹³ La vibration d'élongation de cette liaison (νSiH à 2083 cm^{-1}) ne doit donc être détectée qu'en polarisation p. La liaison Si-C de la surface modifiée doit être elle aussi perpendiculaire à la surface. Dans le cas de la surface méthylée, comme on peut le voir sur la figure I-4, la variation du moment dipolaire induite par la vibration de déformation symétrique du groupement CH_3 lié au silicium ($\delta_s\text{CH}_3$ à 1255 cm^{-1}) est également perpendiculaire à la surface.¹⁴ Cette vibration ne peut donc être détectée qu'en polarisation p.

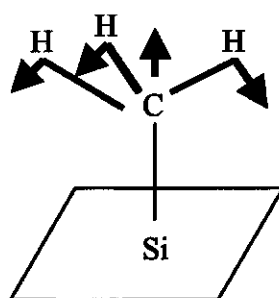


Figure I-4: Schéma des déplacements atomiques associés à la vibration δCH_3 symétrique, avec liaison Si-C perpendiculaire à la surface. Le dipôle résultant induit par la vibration est perpendiculaire à la surface

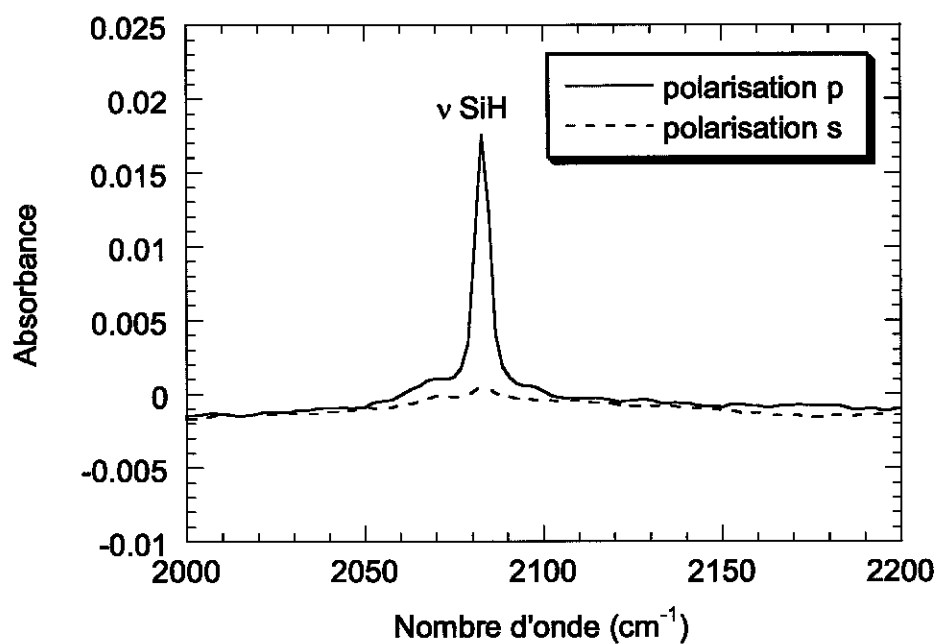


Figure I-5 : Effet de la polarisation sur l'absorption νSiH sur une surface (111) hydrogénée ; référence : échantillon oxydé. La largeur du pic est déterminée par le système de mesure.

Comme prévu et ainsi que le montre la figure I-5, les spectres infrarouge des surfaces Si-H (111) montrent la présence d'un pic très étroit à 2083 cm^{-1} visible en polarisation p uniquement. L'absorption résiduelle détectée en polarisation s permet d'évaluer l'écart à l'idéalité de la surface (défauts, densité de marches, etc.).

Il est donc utile d'enregistrer des spectres infrarouge en polarisation p et en polarisation s afin de voir si la surface modifiée du silicium (111) est ordonnée ou non.

I-B-1-b- Caractérisation infrarouge in-situ

La spectroscopie d'absorption différentielle in-situ est un outil important pour l'étude des mécanismes de modification électrochimique d'une surface de semi-conducteur par les groupements organiques.¹⁵ La technique, assez flexible, a été rendue utilisable pour l'étude d'une réaction rapide et irréversible.

La cellule utilisée pour les études électrochimiques in-situ est étanche afin d'éviter tout contact avec l'air. Cette cellule est constituée d'un tube en verre et d'une partie parallélépipédique en PTFCE qui s'adapte à l'extrémité de ce tube. Elle permet de fixer l'électrode de silicium en plaquant sa face avant contre un joint torique fait d'élastomère de silicone, encapsulé dans une enveloppe de PTFCE ou de PTFE. L'autre face de la cellule, dite face arrière, est obturée par une plaque en cuivre. Ces deux électrodes sont connectées au système de contrôle électrochimique.

La solution utilisée pour chaque expérience est introduite à l'intérieur de cette cellule sous boîte à gants. La cellule est ensuite fermée hermétiquement par un bouchon rodé qui s'adapte sur la partie supérieure du tube de verre. Un système de pressage assure une bonne étanchéité entre l'électrode de silicium et le joint torique (voir figure I-6).

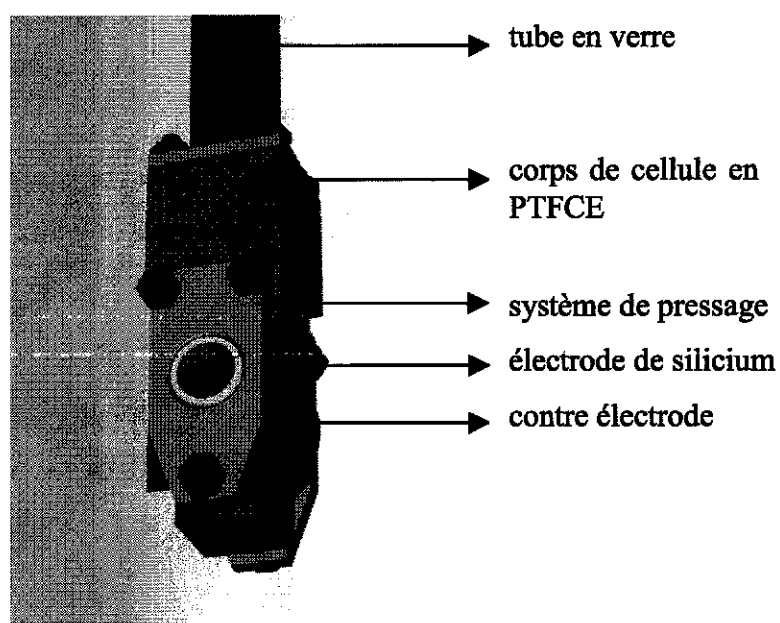


Figure I-6 : Vue de la cellule électrochimique pour l'étude in-situ du greffage.

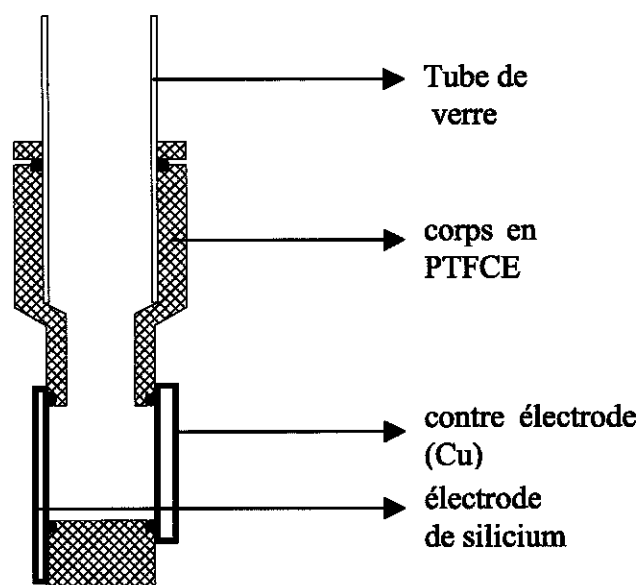


Figure I-7 : Vue en coupe de la cellule électrochimique pour l'étude in-situ du greffage.

Après la préparation de la surface de Si (111) hydrogénée, l'échantillon est monté sur la cellule pour les études in-situ, et l'ensemble est transporté à l'intérieur d'une boîte à gants. Après avoir rempli la cellule avec le Grignard utilisé et l'avoir bien fermée, elle est ressortie et positionnée dans le faisceau du spectromètre IR.

La cellule électrochimique est pilotée par un galvanostat fait au laboratoire. Le spectromètre IR et le galvanostat sont contrôlés par un PC équipé d'une carte spécifique et d'une carte IEEE 488. L'expérience consiste à observer les changements d'état chimique de la surface associés au passage d'un courant.

Dans une première étape, nous avons enregistré des spectres successifs de la surface de silicium en présence du Grignard en l'absence de courant appliqué. La durée d'enregistrement d'un spectre est de 10 s. Dans ce cas aucune modification n'est détectable dans les spectres à l'échelle de plusieurs dizaines de minutes, ce qui montre que le courant peut être utilisé comme paramètre de contrôle.

Dans une deuxième étape, nous avons appliqué un courant constant à l'interface pendant que les spectres infrarouge étaient enregistrés (séquence schématisée ci-dessous).

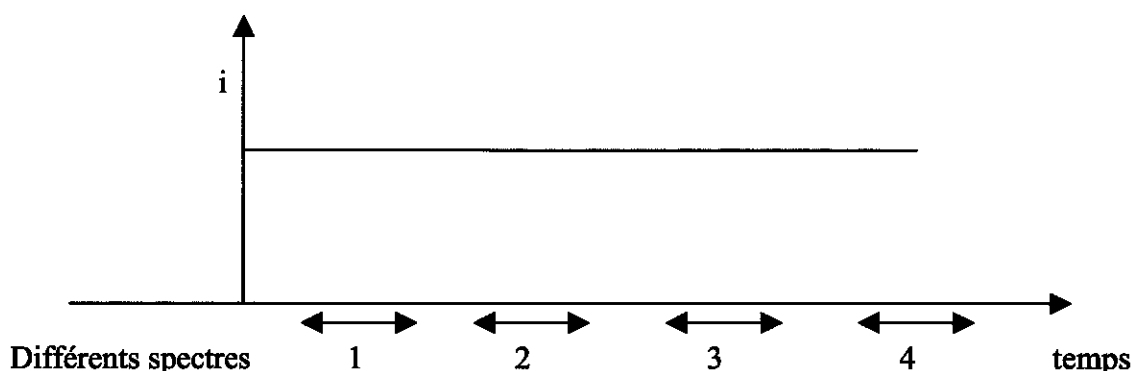


Figure I-8 : Schéma du courant dans le cas de la première procédure appliquée.

Les doubles flèches représentent les moments où sont enregistrées les données, et les chiffres le numéro des spectres enregistrés.

Dans ce cas, aux temps positifs, le courant est constant.

Le premier spectre enregistré après l'application du courant montre une diminution importante de la bande d'absorption de νSiH , ainsi que des changements dans les régions d'absorption caractéristique du Grignard. On n'observe qu'une faible perte supplémentaire de SiH sur les spectres ultérieurs, ce qui indique que l'essentiel de la modification est déjà réalisé lors de l'enregistrement du premier spectre. Ce résultat demeure essentiellement inchangé même pour des densités de courant de l'ordre de $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. La cinétique de cette réaction est trop rapide et la modification semble instantanée à l'échelle de la mesure.

Ceci nous a amené à appliquer le courant sous forme d'impulsions. Cette méthode représente la voie la plus fiable pour contrôler la quantité de charge qui passe à travers l'interface. Les spectres obtenus sont enregistrés entre les impulsions de courant suivant la séquence schématisée sur la figure I-9.

On peut calculer la charge Faradique par unité de surface cumulée après n impulsions :

$$Q_n = \sum_{i=1}^n J \Delta t_i, \text{ où } \Delta t_i \text{ est la durée de la } i^{\text{ème}} \text{ impulsion de courant et } J \text{ la densité de courant}$$

appliquée pendant les impulsions.

Afin de vérifier que le système est stable entre les impulsions, on peut interrompre les impulsions tout en poursuivant la saisie des spectres. Afin d'accroître la dynamique des valeurs de Q_n explorées, sans pour autant augmenter excessivement le nombre des spectres à analyser, nous avons augmenté la durée des impulsions au cours du temps. La durée de l'impulsion était typiquement augmentée d'un facteur multiplicatif de 1,05 à chaque étape.

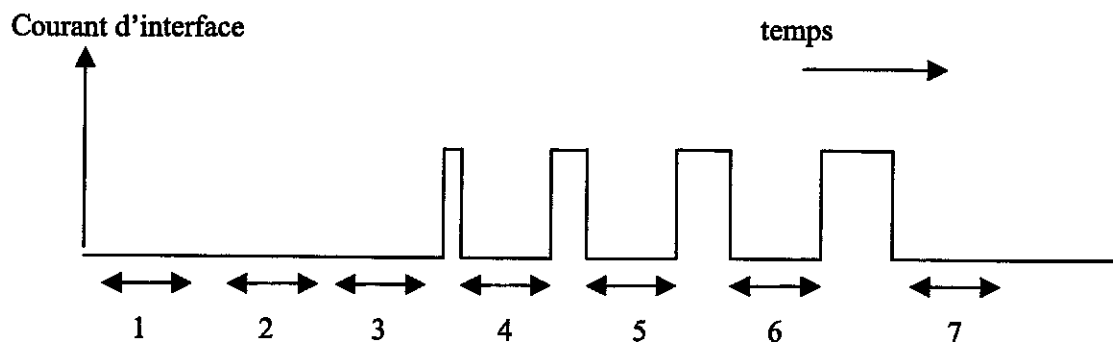


Figure I-9 : Schéma d'enchaînement des impulsions de courant et d'acquisition des données. Les doubles flèches représentent les moments où sont enregistrées les données, et les chiffres le numéro des spectres enregistrés. Dans cet exemple, les impulsions de courant commencent à partir du spectre N°4, et leur durée augmente d'un facteur de 1,4 à chaque impulsion.

I-B-2- Analyse par photoémission X (XPS)

Les analyses de photoémission X ont été effectuées en collaboration avec l'Institut Lavoisier de l'Université de Versailles St-Quentin-en-Yvelines.

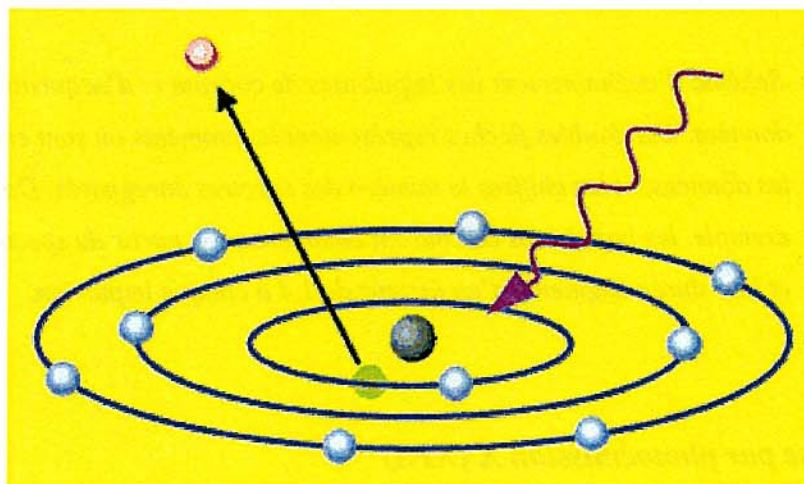
La sensibilité de la méthode permet de détecter environ 1% de monocouche d'un atome donné présent au voisinage de la surface d'un échantillon, soit typiquement 10^{13} atomes/cm². L'analyse par photoémission X des échantillons modifiés est effectuée sous un vide poussé. Le vide dans la chambre d'analyse est d'environ 10^{-10} Torr. Toutefois, le plus souvent, l'échantillon restait quelques heures à l'air après greffage, avant transfert sous vide.

I-B-2-a- Principe de la méthode d'analyse XPS

La spectroscopie de photoélectrons X permet de déterminer l'état chimique des surfaces après les différents traitements chimiques. Le principe général de cette technique d'analyse est basé sur la détermination à haute résolution de l'énergie de liaison des électrons de cœur des atomes de la surface étudiée. Cette énergie de liaison est déterminée à partir de l'énergie cinétique d'électrons émis par effet photoélectrique sous irradiation d'un faisceau X monochromatique. Tout électron des niveaux de cœur ou de valence dont l'énergie de liaison est inférieure à l'énergie du photon incident peut être extrait. Le spectre en énergie de liaison

des électrons de cœur obtenu lors de l'analyse permet d'identifier les atomes présents au voisinage de la surface.¹⁶

La sensibilité de cette méthode pour les analyses de surface découle des faibles valeurs du libre parcours moyen élastique des photoélectrons, de ce fait porteurs d'informations provenant des toutes premières couches atomiques de surface des échantillons. L'énergie E_c de l'électron photoémis est analysée pour déterminer l'énergie de liaison E_l de l'électron dans son état de départ¹⁷ : $E_c = h\nu - E_l$



*Figure I-10 : Principe de l'XPS : un photon X extrait un électron de cœur d'un atome.
L'analyse de l'énergie cinétique de l'électron émis permet de connaître
l'énergie de liaison de l'électron dans l'atome.*

I-B-2-b- Déplacement chimique en XPS

Les déviations de l'énergie de liaison E_l par rapport à sa valeur dans l'atome isolé donnent des indications sur son environnement.

Lors de la formation d'une liaison chimique, et du fait de transferts d'électrons de valence entre atomes échangeant une liaison, les états électroniques de cœur subissent une modification de leur niveau d'énergie. Ces perturbations de l'énergie de liaison des niveaux de cœur en fonction de l'environnement chimique de l'atome, appelées déplacement chimique, permettent d'identifier les différents constituants de la liaison chimique.

En première approximation, il est possible d'expliquer simplement l'origine de ces déplacements chimiques. Lorsque deux atomes forment une liaison, l'atome le plus électronégatif attire la charge électronique. Sa charge partielle de valence devient négative, induisant une augmentation des forces de répulsion entre les électrons de valence et ceux des

niveaux de cœur. Pour cet atome, les énergies de liaison des électrons de cœur diminuent. Le phénomène inverse est attendu pour l'atome le moins électronégatif.¹⁸

I-B-2-c- Profondeur analysée par XPS

Lors de son transfert vers la surface à travers le solide, un photoélectron subit un certain nombre d'interactions inélastiques se traduisant par l'existence d'un libre parcours moyen élastique λ . Ce paramètre gouverne la profondeur d'analyse en XPS. Il dépend principalement de l'énergie cinétique des électrons, donc de l'énergie incidente $h\nu$ du photon X, et dans une moindre mesure de la nature du matériau. Le libre parcours moyen élastique est donné grossièrement par la formule $\lambda = 0,4 \sqrt{E_c}$ (λ en Å, E_c en eV) pour $E_c > 100$ eV.

I-B-3- Analyse par ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique d'analyse optique basée sur l'analyse du changement de polarisation d'une lumière après sa réflexion sur une surface en incidence oblique. Elle permet la mesure des épaisseurs et indices des couches minces déposées sur des matériaux. Cette méthode est utilisée couramment dans les domaines de la croissance et de la gravure des matériaux, de la physico-chimie des surfaces et des interfaces, de l'étude des couches minces et des systèmes multicouches. Nous l'avons utilisée dans le cas où la modification conduit à la formation d'un film polymérique à la surface du silicium.

Son principe est d'envoyer sur un échantillon une onde lumineuse polarisée linéairement. Après réflexion, la polarisation est généralement elliptique. L'ellipsométrie analyse l'hélicité de la lumière réfléchi par l'intermédiaire du rapport ρ des coefficients de réflexion (en amplitude du champ électrique) parallèle et perpendiculaire : $\rho = \tan \Psi e^{i\Delta}$. Lorsque l'analyse se fait sur une gamme de longueurs d'onde, on parle d'ellipsométrie spectroscopique.¹⁹ Le principal avantage de l'ellipsométrie est sa grande sensibilité qui permet de détecter, en épaisseur, des changements de l'ordre de la monocouche atomique. Elle ne nécessite pas obligatoirement de vide poussé. Cette technique s'étend dans le domaine de longueurs d'onde allant de l'UV à l'infrarouge.

Pour une couche homogène, l'ellipsométrie permet de déterminer l'indice et l'épaisseur de la couche. Pour une couche inhomogène, à l'aide de modèles appropriés, l'ellipsométrie spectroscopique permet de déterminer de nombreux paramètres de la couche superficielle :

- porosité ;
- liaisons chimiques (dans le domaine IR) ;

- composition et gradient de composition.

Pour y parvenir, les deux paramètres Δ et Ψ sont calculés en modélisant les diverses couches et leurs paramètres optiques, ce qui permet d'obtenir l'épaisseur des couches étudiées ainsi que leurs caractéristiques optiques dans le cadre de modèles « raisonnables ».

Un des avantages de la technique est par ailleurs de pouvoir effectuer des mesures in-situ et résolues dans le temps. Pour l'ellipsométrie, la planéité de la zone de mesure est indispensable.

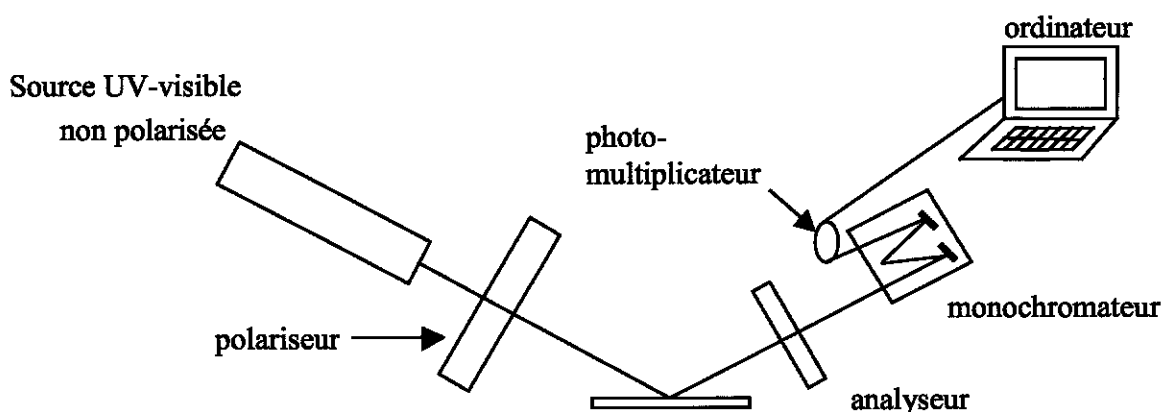
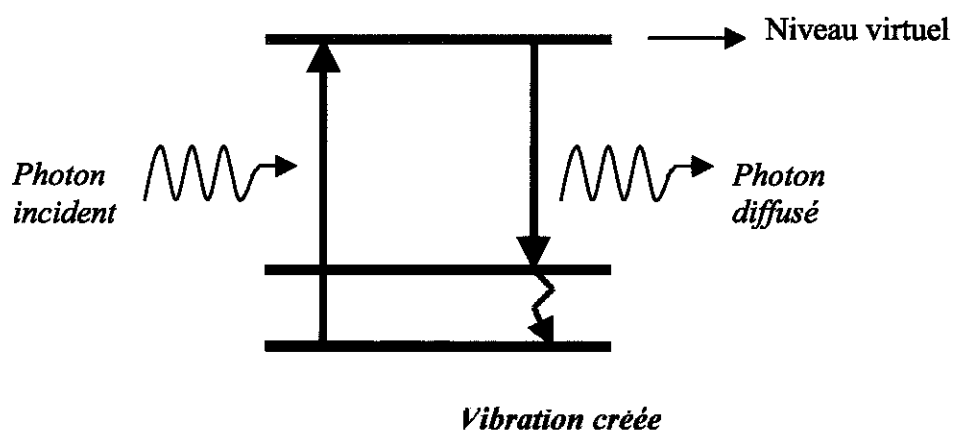


Figure I-11: Schéma d'une expérience d'ellipsométrie spectroscopique

I-B-4- Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est l'une des techniques expérimentales les plus utilisées pour déterminer de façon non destructive la composition chimique d'un matériau. Le principe de la spectroscopie Raman consiste à envoyer une lumière monochromatique sur l'échantillon à étudier et à analyser la lumière diffusée inélastiquement. Le processus mis en jeu est le suivant : certains photons incidents sont absorbés, leur énergie est utilisée pour créer des photons diffusés et changer l'état de vibration dans l'échantillon étudié (créer ou absorber un quantum de vibration). Dans le cas de la création d'un quantum de vibration (processus Stokes) ceci peut être schématisé de la façon suivante²⁰⁻²¹ :



Pour réaliser une expérience de diffusion Raman, il faut focaliser de la lumière (en général un laser) sur l'échantillon à étudier, à l'aide d'une lentille. La lumière diffusée est recueillie à l'aide d'une autre lentille, séparée de la lumière diffusée élastiquement et analysée au travers d'un monochromateur, puis son intensité est mesurée à l'aide d'un photo-multiplicateur ou d'un capteur CCD. La lumière diffusée est de préférence détectée dans une direction autre que celle de la lumière réfléchiée par l'échantillon.

La diffusion Raman permet d'observer les énergies des vibrations d'un matériau. A la différence de la spectroscopie IR, qui permet de caractériser seulement les liaisons polaires, la spectroscopie Raman permet de détecter les espèces dont la polarisabilité électronique est affectée par le mouvement de vibration.

I-B-5- La photoluminescence

La photoluminescence (PL) consiste à analyser la radiation optique émise par un échantillon soumis à une excitation lumineuse.

Sur le plan instrumental le principe de la PL et de la diffusion Raman est le même, car il s'agit d'exciter l'échantillon, en général à l'aide d'un laser, et d'analyser la lumière émise, bien que ces deux effets proviennent de mécanismes physiques très différents. Dans le cas de la PL, la lumière incidente induit une transition entre deux états électroniques de l'échantillon. Le photon émis résulte du retour à l'équilibre du système électronique.²² Il a généralement une énergie inférieure à celle nécessaire pour l'excitation en raison des différences de configuration dans l'état fondamental et dans l'état excité (voir figure I-12). Lorsque les échantillons sont fortement luminescents, il peut être difficile de détecter le signal Raman qui est toujours faible.

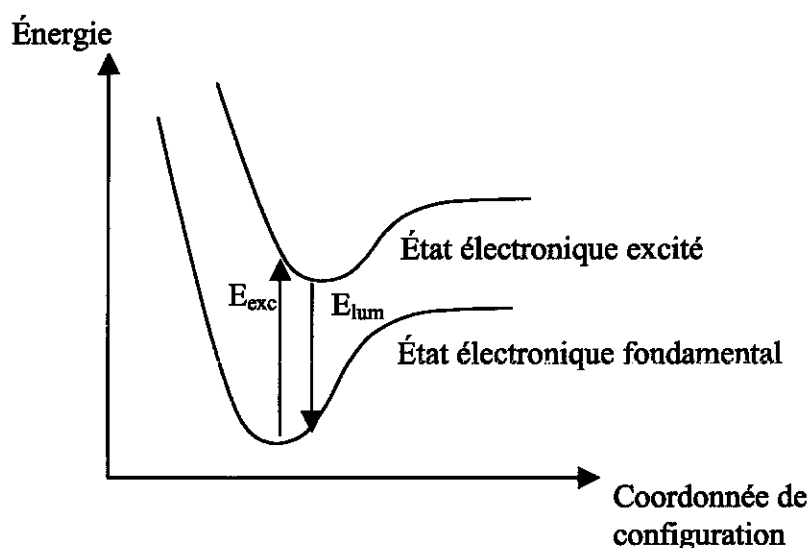


Figure I-12 : Représentation schématique du processus de la photoluminescence. Le diagramme représente l'énergie du système (électron et noyaux) en fonction d'une coordonnée de configuration (positions relatives des atomes).

L'acquisition des spectres de photoluminescence a été réalisée grâce au montage optique représenté sur la figure I-13. Toutes les mesures de PL ont été effectuées à température ambiante.

Nous avons utilisé un laser Argon-Krypton comme source excitatrice, ce qui permet de choisir la longueur d'onde des photons excitateurs et de les bloquer dans le canal de détection. Le rayonnement émis est tout d'abord filtré, il est ensuite focalisé sur l'échantillon et sa puissance déterminée. Dès que l'échantillon est excité, il émet un signal lumineux qui est focalisé sur le monochromateur qui permet de l'analyser. Le signal optique est ensuite transformé en signal électrique à l'aide d'un détecteur CCD refroidi à -120°C , et enregistré sur ordinateur. L'ensemble du montage est placé dans une pièce noire afin de s'affranchir de toute lumière parasite.

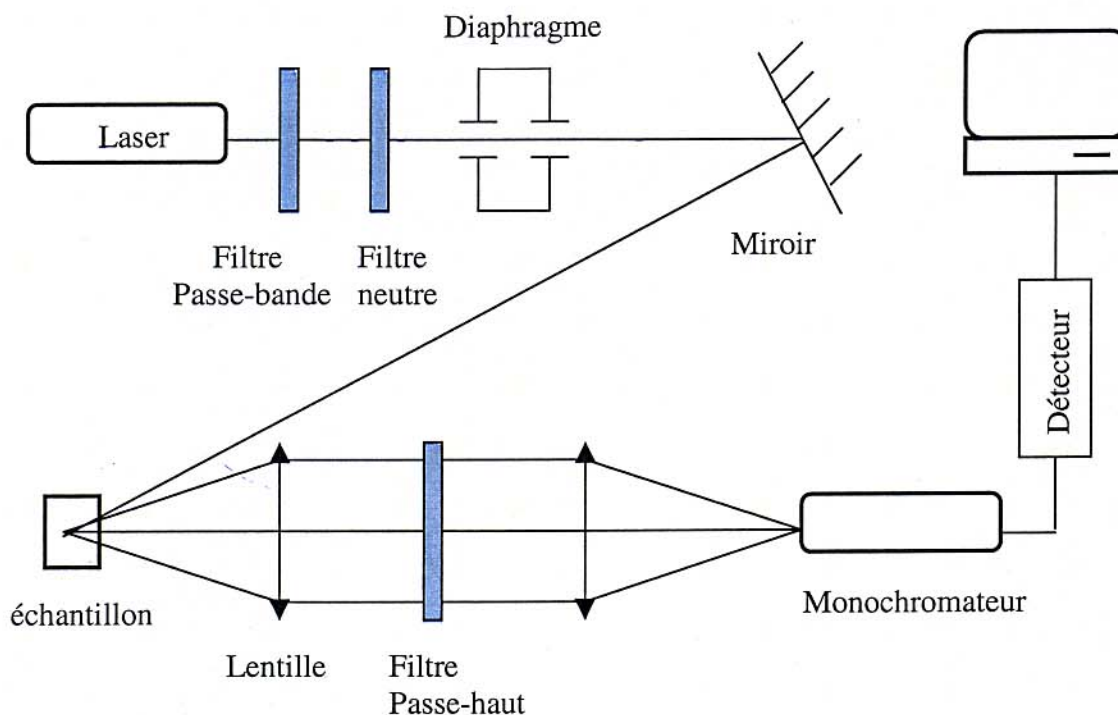


Figure I-13 : Schéma de principe de la mesure de photoluminescence.

Le montage est constitué des éléments suivants : la source lumineuse est un laser Argon-Krypton. Le filtre passe-bande sert à couper la lumière plasma du laser, et le filtre neutre à atténuer l'intensité du faisceau lumineux du laser. Le diaphragme est utilisé pour fixer précisément le diamètre du faisceau et les lentilles pour collecter le signal de photoluminescence. Le filtre passe-haut coupe un éventuel signal parasite, provenant de la diffusion du rayonnement excitateur, et le monochromateur analyse le signal lumineux. Le détecteur CCD détecte en parallèle les photons diffractés par le monochromateur. Son refroidissement minimise le bruit de fond.

Chapitre II

Etude de l'alkylation des surfaces de silicium par voie électrochimique

II- ETUDE DE L'ALKYLATION DES SURFACES DE SILICIUM PAR VOIE ÉLECTROCHIMIQUE

Le greffage de groupements organiques à la surface du silicium par des liaisons directes Si-C permet de passiver la surface, ce qui améliore sa stabilité chimique et préserve une bonne qualité électronique de la surface. Plusieurs méthodes de greffage ont été utilisées pour induire la réaction de modification de la surface du silicium. Parmi elles nous avons étudié particulièrement l'alkylation électrochimique à partir d'un organomagnésien (Grignard) RMgX.

Le Grignard, en solution dans l'éther ou le tétrahydrofuranne, a l'avantage de constituer un électrolyte d'une conductivité raisonnable.^{1,2} Des études systématiques ont été effectuées en changeant indépendamment la chaîne alkyle, la densité de courant appliquée, l'halogène et le solvant, afin d'étudier l'effet de ces paramètres sur la cinétique de la réaction, et de comprendre le mécanisme réactionnel.

Dans ce qui suit nous étudierons le greffage électrochimique de la surface hydrogénée du silicium avec différents groupements alkyles, pour des surfaces soit planes soit rugueuses. Les surfaces modifiées seront analysées par spectroscopie infrarouge et par des mesures de photoémission X. Des mesures IR in-situ seront également effectuées en cours de modification afin de pouvoir étudier la cinétique de greffage.

II-1- Résultats obtenus par des techniques ex-situ

Afin de caractériser le greffage du silicium, il est important d'observer ex-situ l'état chimique de la surface après modification. Pour cela plusieurs mesures IR et XPS ont été réalisées après traitement avec différents organomagnésiens.

II-1-a- Mesures IR ex-situ

Afin de connaître le taux de substitution des SiH, nous avons utilisé comme référence des surfaces oxydées thermiquement. L'échantillon est oxydé thermiquement pendant 1 minute à 600°C environ, sous circulation d'oxygène sec, ce qui permet d'obtenir une couche d'oxyde d'environ 6 Å d'épaisseur. Cette oxydation élimine toute impureté organique de la surface et forme une interface Si/SiO₂ très plane. Cet oxyde sert d'état de référence pour déterminer la quantité d'hydrogène restant sur la surface modifiée.

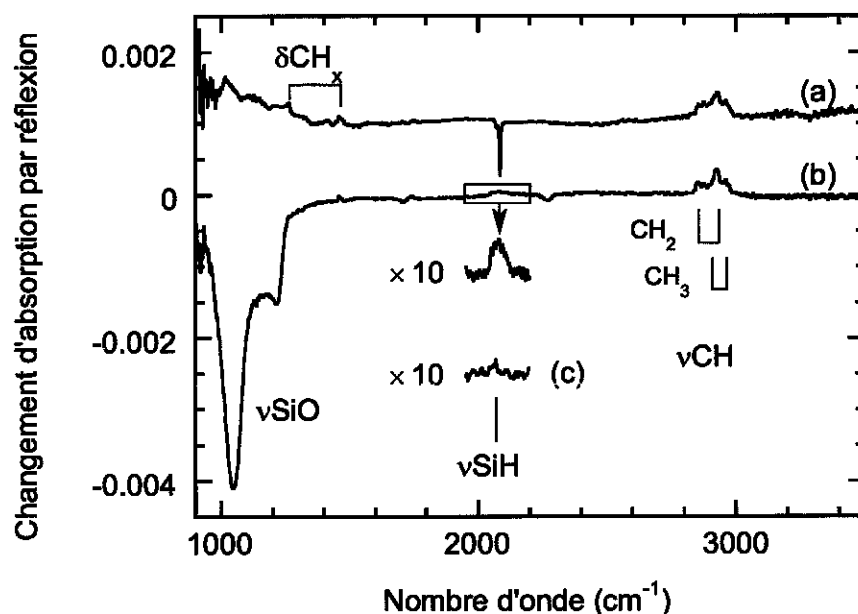


Figure II-1: Spectre infrarouge en polarisation p. Le silicium subit un traitement anodique pendant 5 mn ($0,5 \text{ mA/cm}^2$), dans une solution de bromure d'éthylmagnésium dans l'éther.

- (a) : Surface de silicium (111) plane éthylée, comparée à la surface initiale hydrogénée.
- (b) : Surface de silicium éthylée, comparée à la surface oxydée thermiquement à 600°C .
- (c) : Surface méthylée comparée à la surface oxydée ; l'intensité intégrée du pic SiH est beaucoup plus faible, et n'excède pas 10% de celle correspondant à la surface hydrogénée.

Les spectres infrarouge de la figure II-1 montrent qu'on arrive à obtenir une substitution partielle des liaisons SiH. Dans le cas d'une surface éthylée, la moitié des liaisons SiH reste encore présente. On remarque aussi l'absence d'oxyde à la surface du silicium.

Les résultats infrarouge montrent que dans le cas de la surface atomiquement plane, la méthylation est particulièrement efficace, puisque essentiellement tous les hydrogènes sont substitués par des groupes méthyles. De plus la dépendance du spectre infrarouge en fonction de la polarisation montre que les groupes Si-CH₃ sont orientés perpendiculairement à la surface.³

II-1-b- Mesures par photoémission X

Pour les études de photoémission X, les échantillons de silicium utilisés ont seulement une face polie ce qui dispense de dépolir une partie de l'échantillon comme lorsqu'on prépare les prismes ATR. La modification a été effectuée dans la boîte à gants, en utilisant la cellule adaptée aux caractérisations ex-situ. L'échantillon de silicium est tenu par un coin avec une pince. Le transfert des échantillons de la boîte à gants au spectromètre XPS a été fait à l'air. La durée de ce transfert est de quelques heures, en tenant compte du trajet de notre laboratoire à l'Université de Versailles. L'inconvénient de l'exposition de ces échantillons à l'air est le risque d'oxydation et de contamination des surfaces greffées. Les données de photoémission X fournissent des informations précises sur la surface hydrogénée initiale aussi bien que sur la surface modifiée.

La figure II-2 présente différents spectres de photoémission X. La surface hydrogénée atomiquement plate montre des résultats extrêmement reproductibles. Le spectre ne présente pratiquement que la signature du silicium, mise à part une très faible contamination d'oxygène ($< 0,01$ monocouche) et de carbone ($< 0,1$ monocouche). De très faibles quantités de fluor ont été détectées dans certains cas.

En accord avec la littérature,⁴ le spectre de Si2p peut être analysé comme la superposition de deux doublets, chacun avec son clivage spin orbite normal de 0,6 eV ; la largeur à mi-hauteur des raies est de 0,4 eV, le rapport d'intensité des raies du doublet est de 0,5. Le doublet le moins intense, décalé à une énergie plus élevée de 0,33 eV, représente une intensité de 10-15% de l'intensité totale. Il est attribué à la couche externe du silicium participant aux groupements SiH.

Les spectres de la surface modifiée confirment l'absence d'oxydation et la présence de carbone supplémentaire par rapport à la surface hydrogénée. Le spectre Si2p est très proche de celui de la surface hydrogénée. Le greffage a été confirmé par l'analyse du spectre C1s qui présente un pic vers 283,8 eV caractéristique du carbone greffé sur silicium.^{5,6} Le spectre du carbone C1s peut être analysé comme la superposition de plusieurs composantes. La contamination atmosphérique est identifiée aux composantes d'énergie de liaison 286,6 et 285,1 eV. La quantité correspondante est de l'ordre d'une monocouche.

Une certaine quantité d'halogène est généralement trouvée sur les surfaces greffées. Cette quantité varie de 0,01% à 0,1% d'une monocouche pour les surfaces méthylées jusqu'à des valeurs typiques de 1% à 10% pour des surfaces modifiées avec de plus longues chaînes alkyles. L'halogène trouvé provient du Grignard utilisé pour la modification, ce qui indique que l'immobilisation d'halogène sur la surface peut se produire pendant le processus de

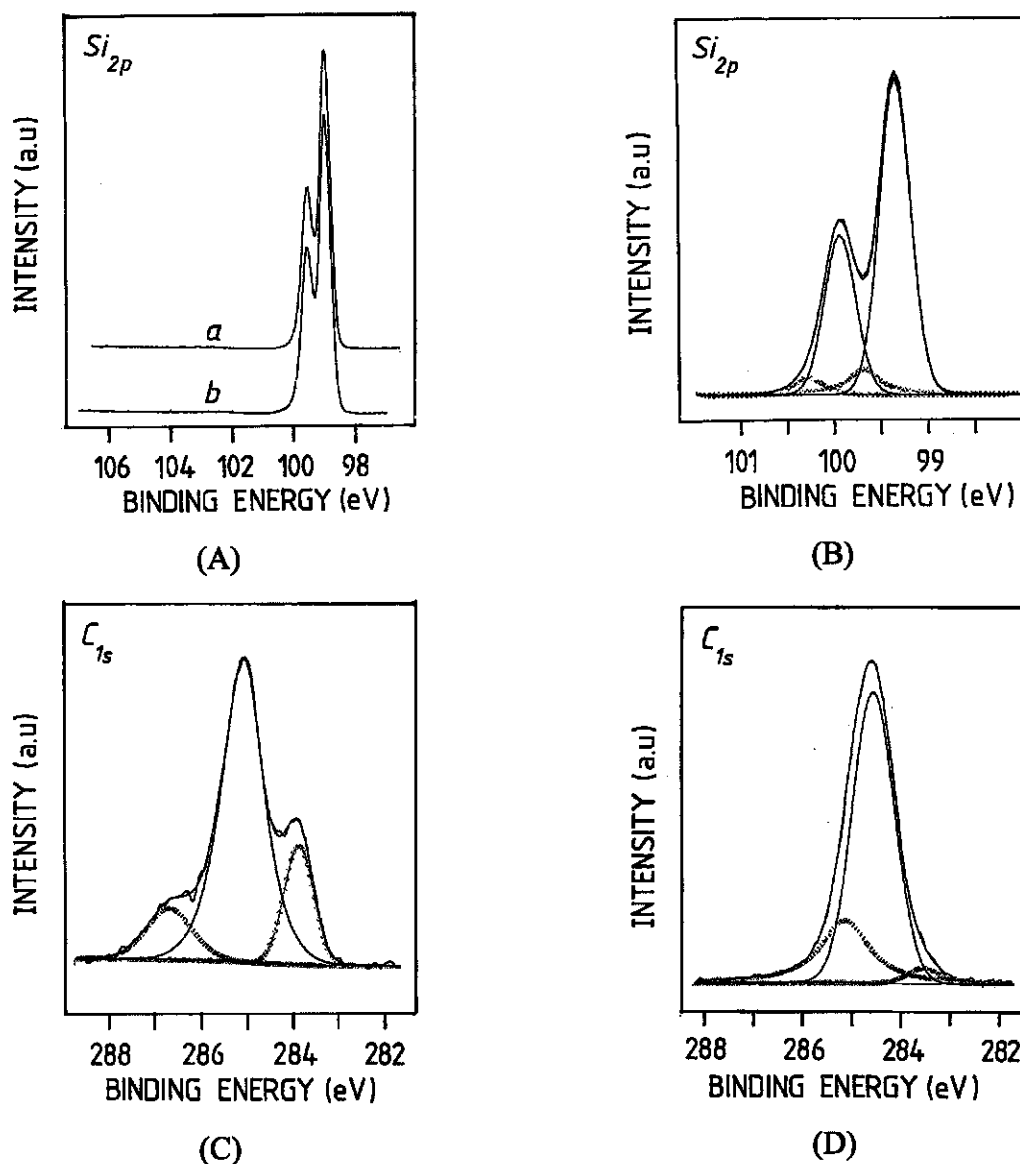


Figure II-2 : Spectres de photoémission X de surfaces de silicium modifiées.

- (A): Comparaison des spectres Si_{2p} pour une surface méthylée (b), et une surface hydrogénée (a).
- (B): Analyse du spectre Si_{2p} pour une surface hydrogénée : superposition de deux doublets ($2p_{1/2}$ - $2p_{3/2}$) correspondant aux contributions Si-Si et SiH.
- (C): Spectre C_{1s} d'une surface de Si greffée avec des groupements méthyles ; Carbone du méthyle : 283,9 eV. Contamination : 285,1 eV et 286,6 eV.
- (D): Spectre C_{1s} d'une surface de silicium greffée avec des groupements décyles ; carbone- α (lié à Si) : 283,7 eV ; autres carbones du décyle : 284,6 eV ; contamination : 285,15 eV.

greffage, du moins quand tous les sites de SiH ne peuvent pas être substitués par les groupes organiques.

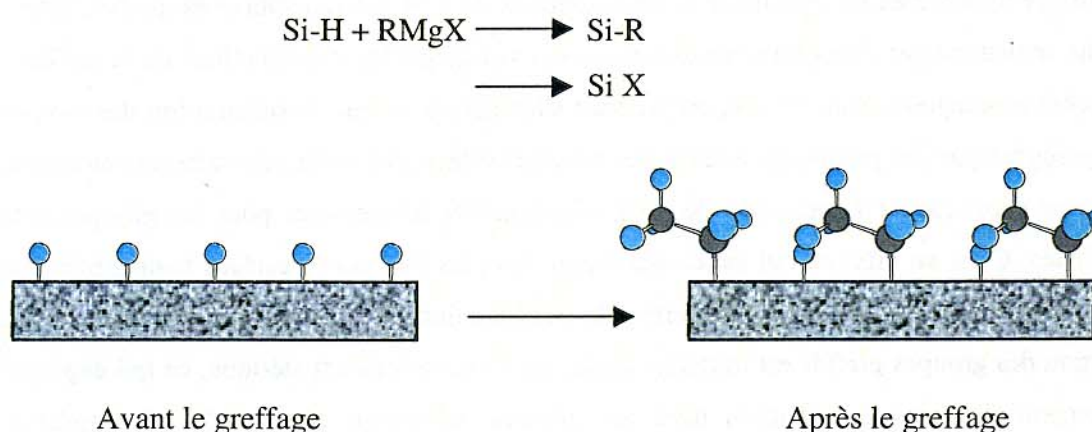
II-1-c- Analyse et discussion des résultats

Les mesures infrarouge ex-situ avant et après modification montrent qu'on réussit à méthyliser la surface hydrogénée du silicium avec un rendement de 92%. Ce rendement est probablement limité seulement par l'encombrement stérique (au voisinage des imperfections de la surface : marches atomiques). Dans ce cas, on pourrait s'attendre à ce que la substitution des atomes d'hydrogène par des groupements méthyles sur une surface très ordonnée au niveau atomique ait pour conséquence l'apparition de raies vibrationnelles très étroites pour les groupements méthyles. C'est en effet ce qui est constaté pour les pics SiH sur la surface hydrogénée. La faible taille des groupes méthyles permet la modification de tous les sites de surface. La rotation des groupes greffés est toutefois gênée par l'encombrement stérique, ce qui explique la largeur des pics de vibration dans les spectres infrarouge ex-situ (dans les spectres infrarouge in-situ, le liquide élargit de toute façon les vibrations).

Toute chaîne alkyle de longueur supérieure ne dispose plus de la place nécessaire pour substituer tous les sites de surface. Dans le cas d'une surface éthylée ou décylée, on arrive à substituer environ 45% des sites SiH présents initialement sur la surface, la surface restante demeurant essentiellement non modifiée. Toutefois, la présence de l'halogène présent dans le réactif de Grignard (I, Br, Cl) à la surface du silicium est attestée par les mesures de photoémission X. La modification partielle de la surface n'est pas surprenante, car l'encombrement stérique important des groupes alkyles ne permet pas la substitution complète des liaisons silicium-hydrogène.

Une amélioration significative de la stabilité de la surface du silicium nécessite donc de trouver un substituant suffisamment peu encombrant pour ne pas être limité par l'encombrement stérique, et suffisamment inerte pour ne pas entraîner le greffage de radicaux sur la monocouche greffée. Pour cela, on pourrait penser que les groupes éthyles constituent un bon choix. Il apparaît toutefois que le taux de modification dans l'éthyle et dans le cas des autres Grignard de chaînes alkyles plus longues est équivalent. On conclut donc que la gêne stérique est aussi importante pour l'éthyle que pour les chaînes plus longues ; ces dernières ont probablement un effet stabilisant plus important, car elles écrantent davantage la surface des perturbations extérieures.

La figure ci-dessous représente schématiquement deux surfaces de silicium avant et après greffage d'une chaîne alkyle. La surface de silicium initialement hydrogénée est totalement recouverte de liaisons Si-H ; par contre après la modification électrochimique la moitié des liaisons silicium-hydrogène sont substituées et remplacées par des liaisons Si-C. On note aussi la présence d'halogène (X) sur la surface.



Le tableau ci-dessous donne des proportions typiques du taux de greffage dans le cas du méthyle (CH_3) ou dans le cas général d'une chaîne alkyle ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$) pour $n = 2, 4, 5$. Pour $n = 10$, les résultats sont pratiquement identiques, 45% des sites de surface étant substitués. Le cas de chaînes très longues ($n = 18$) présente des particularités qui seront mentionnées plus loin.

	SiH	SiX	SiR	SiO
CH_3	8%	0,1%	92%	< 1%
$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$	50%	1-10%	45%	< 1%

II-2- Résultats des mesures IR in-situ

L'étude du mécanisme de greffage a été entreprise en suivant l'évolution du spectre infrarouge de la surface in-situ, pendant la réaction.

Dans la plupart des cas, le courant a été appliqué sous la forme d'impulsions dont la durée (Δt_n pour l'impulsion n) a été augmentée selon une progression géométrique :

$$\Delta t_n = \Delta t_0 \times \alpha^n, \text{ avec typiquement } \alpha = 1,05$$

Pour cette procédure, la densité de charge passée à travers l'interface après l'impulsion n vaut :

$$Q_n = J(\Delta t_0 + \Delta t_1 + \dots + \Delta t_n) = J\Delta t_0 (1 + \alpha + \dots + \alpha^n)$$

$$Q_n = J\Delta t_0 (\alpha^{n+1} - 1) / (\alpha - 1)$$

La première impulsion de courant durait typiquement $\Delta t_0 = 0,1$ s, et le nombre d'impulsions était généralement de 80. Pour réduire le bruit, plusieurs balayages de l'interféromètre (typiquement 10) étaient enregistrés et moyennés entre deux impulsions de courant.

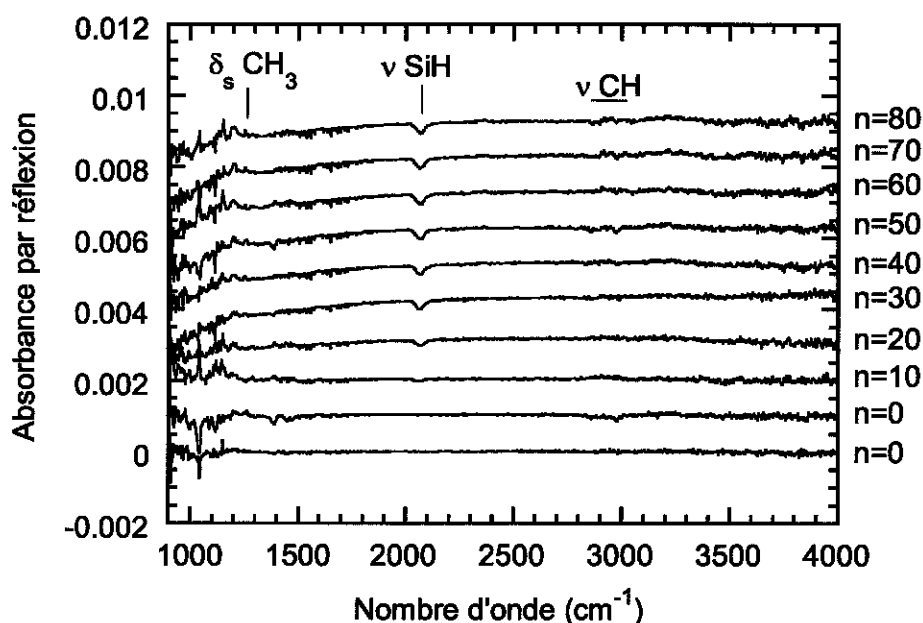


Figure II-3 : Spectres IR in-situ pendant la réaction électrochimique de modification dans l'iodure de méthylmagnésium dans l'éther. ($J = 0,5 \text{ mA/cm}^2$, $\Delta t_0 = 0,1 \text{ s}$, $\alpha = 1,05$). Pour chaque spectre, le nombre n d'impulsions de courant délivrées avant l'enregistrement du spectre est indiqué sur la droite.

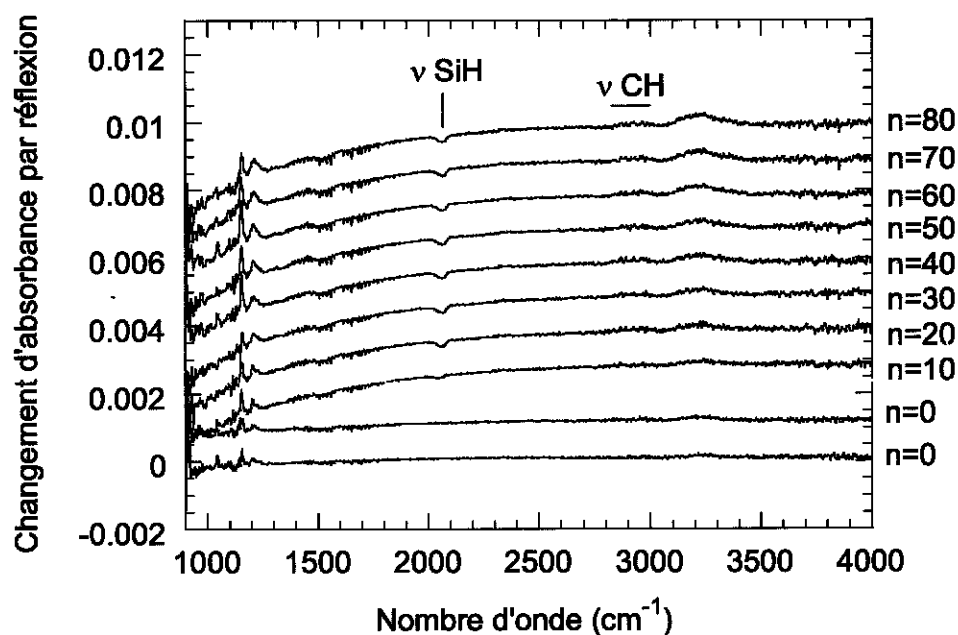


Figure II-4 : Spectres IR in-situ pendant la réaction électrochimique de modification dans le bromure d'éthylmagnésium dans l'éther.
($J = 0,5 \text{ mA/cm}^2$, $\Delta t_0 = 0,1 \text{ s}$, $\alpha = 1,05$).

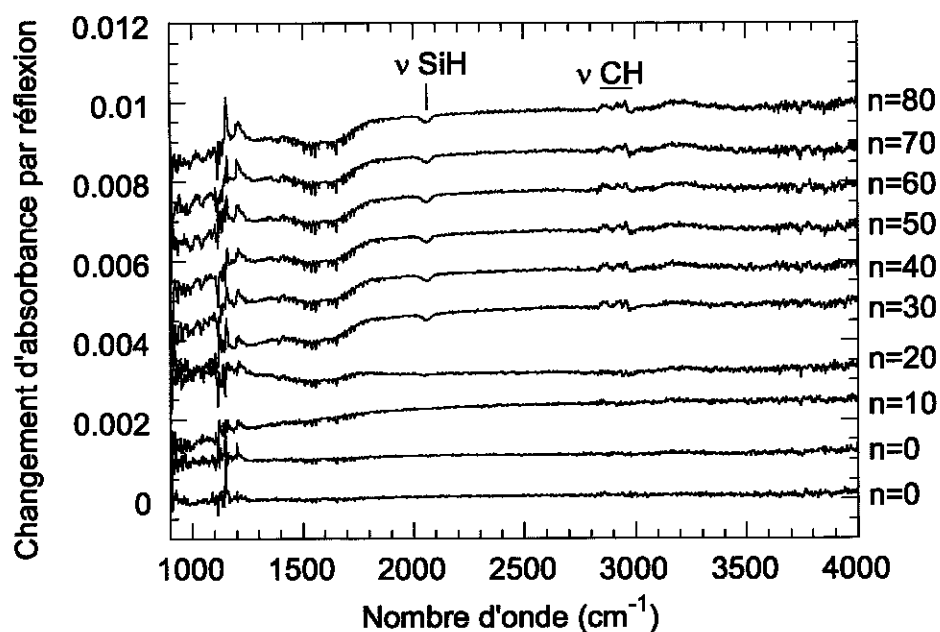


Figure II-5 : Spectres IR in-situ pendant la réaction électrochimique de modification dans le chlorure de butylmagnésium dans l'éther.
($J = 0,5 \text{ mA/cm}^2$, $\Delta t_0 = 0,1 \text{ s}$, $\alpha = 1,05$).

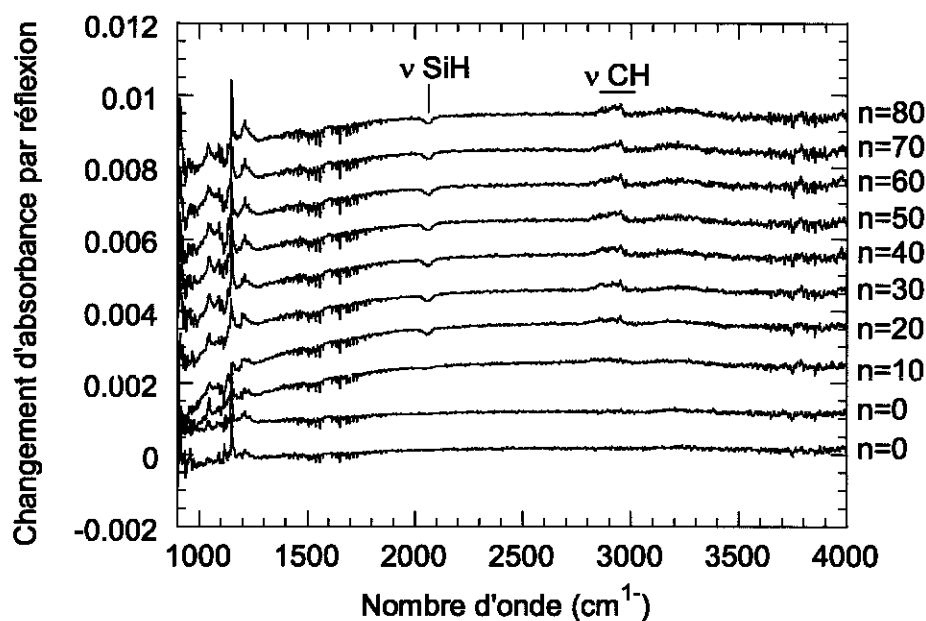


Figure II-6 : Spectres IR in-situ pendant la réaction électrochimique de modification dans le bromure de pentylmagnésium dans l'éther ($J = 0,5 \text{ mA/cm}^2$, $\Delta t_0 = 0,1 \text{ s}$, $\alpha = 1,05$).

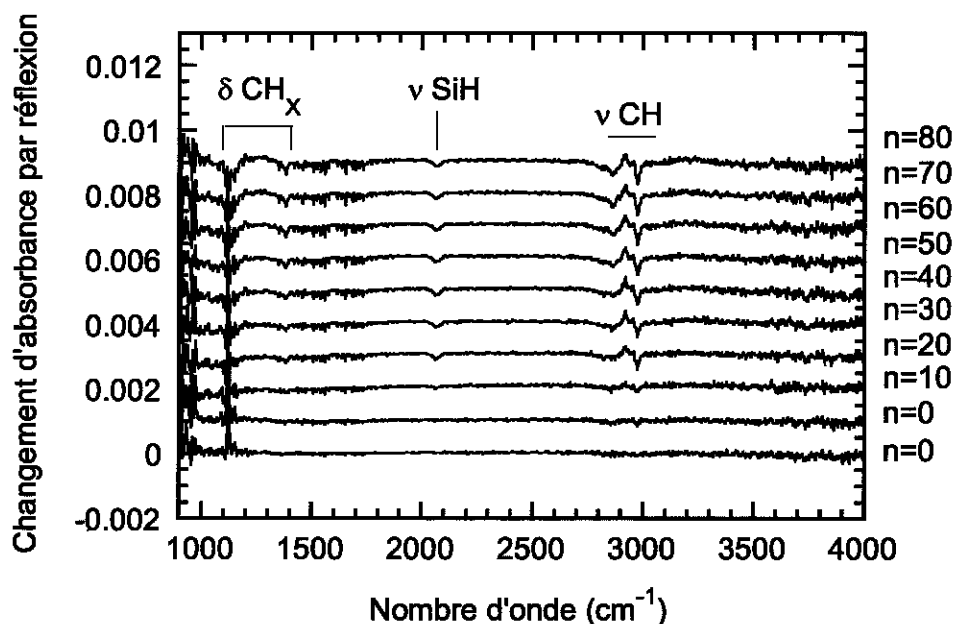


Figure II-7 : Spectres IR in-situ pendant la réaction électrochimique de modification dans le bromure de décylmagnésium dans l'éther. ($J = 0,5 \text{ mA/cm}^2$, $\Delta t_0 = 0,1 \text{ s}$, $\alpha = 1,05$).

Les figures présentées ci-dessus montrent une série de 10 spectres d'absorption d'une surface de silicium initialement hydrogénée dans un électrolyte spécifique d'une chaîne alkyle donnée. La densité de courant appliquée dans chaque cas est égale à 0,5 mA/cm².

Les deux premiers spectres en bas des figures sont enregistrés avant que le courant ne soit appliqué ($n = 0$); dans ce cas le système est bien stable et on ne constate aucun changement au niveau de la surface. Les spectres suivants montrent la croissance progressive d'une contribution négative dans la région des SiH (disparition des liaisons SiH) et l'apparition de vibrations caractéristiques des liaisons des espèces greffées. On constate aussi diverses contributions dans la région d'absorption de l'électrolyte. Il est un petit peu difficile d'analyser ces contributions quantitativement, car elles résultent de la superposition de plusieurs effets : greffage de groupements organiques à la surface du silicium, changement de la composition locale de l'électrolyte dû au processus Faradique, déplacement de l'électrolyte par la couche greffée. Pour les chaînes les plus longues (à partir du butyl) les contributions positives sont dominantes. L'oxydation de la surface demeure très limitée, comme le montre l'absence de vibration νSiO vers 1050-1100 cm⁻¹. On observe la présence de pics à 1150 et 1210 cm⁻¹ qui sont attribués au fluage du joint en téflon qui est plaqué sur le silicium, et on constate également des pics dus à la vapeur d'eau atmosphérique.

L'analyse quantitative de la vibration νSiH est plus facile ici qu'ex-situ, car la largeur du pic est dominée par l'effet de la solution et ne varie donc pas au cours du greffage.^{7,8} Dans le cas de l'iodure de méthylmagnésium la substitution des liaisons SiH est beaucoup plus importante, le changement d'absorbance du SiH est de $2,5 \cdot 10^{-3}$ comparé à celui obtenu pour les autres substituants R qui est de l'ordre de $1,6 \cdot 10^{-3}$. Ce résultat est en accord avec les résultats ex-situ. Dans ce cas on distingue bien la présence du pic à 1255 cm⁻¹ caractérisant la raie de vibration $\delta_s \text{CH}_3$.

II-3- Analyse des résultats de spectroscopie IR in-situ

II-3-a- Mécanismes possibles de greffage électrochimique

Les résultats expérimentaux ont montré qu'aucune modification de la surface ne se réalise en l'absence de courant, ce qui confirme que le courant appliqué crée les espèces chimiques responsables du greffage. D'autre part, nous avons tenté une étude voltamétrique de la réaction. Nous n'avons pas réussi à mettre en évidence de vague voltamétrique associée au greffage. Celui-ci se produit dans le « mur » de décomposition anodique du Grignard. A

priori, deux mécanismes de greffage électrochimique sont envisageables : création d'espèces réactionnelles à la surface par oxydation des groupes SiH ou création d'espèces issues de la décomposition de l'électrolyte. Comme la surface se modifie à des potentiels correspondant à la décomposition de l'électrolyte, il est vraisemblable que la première étape est initiée par les espèces produites par la décomposition du Grignard. Les espèces essentielles produites lors de cette décomposition sont des radicaux libres alkyles.⁹

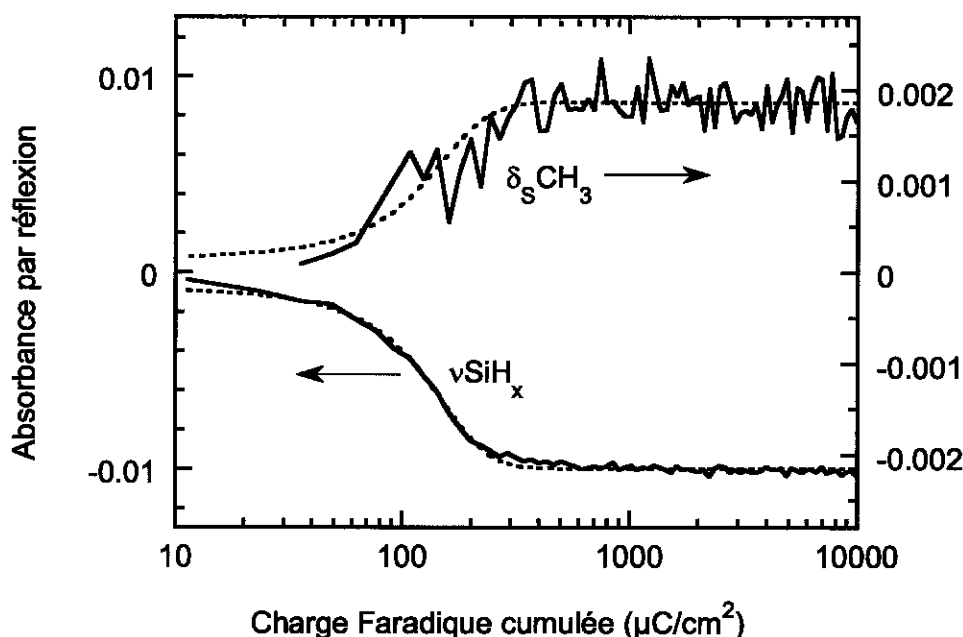


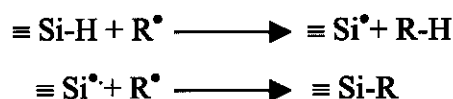
Figure II-8 : Variation simultanée de νSiH_x et $\delta_s\text{CH}_3$ dans le chlorure de méthylmagnésium 3M ($J = 100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $\Delta t_0 = 0,1 \text{ s}$, $\alpha = 1,05$).

La figure ci-dessus présente la variation des intensités de νSiH_x et $\delta_s\text{CH}_3$ en fonction de la charge faradique pendant le greffage dans l'électrolyte (tétrahydrofuranne + chlorure de méthylmagnésium 3M) sur une surface de Si (111) atomiquement plane. La densité de courant appliquée est égale à $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, la durée des impulsions est donnée par $\Delta t_0 = 0,1 \text{ s}$, $\alpha=1,05$. Ces courbes indiquent la disparition des SiH et l'apparition simultanée des groupements méthyles liés à la surface du silicium. Elles montrent que pour une charge faradique cumulée de l'ordre de $200 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ la modification de la surface est réalisée.

Les courbes en pointillés représentent un ajustement des données expérimentales à une loi empirique de cinétique. Les deux courbes ne diffèrent que par un facteur de proportionnalité,

ce qui indique la simultanéité de la disparition des SiH et du greffage (aux incertitudes expérimentales près).

La décomposition du Grignard est connue pour donner naissance à des espèces radicalaires.^{1,2,9} Par ailleurs, les espèces ioniques du Grignard sont présentes même en l'absence de courant appliqué et ne sont donc pas responsables de la modification. Il est donc très vraisemblable que la substitution des liaisons Si-H de la surface hydrogénée se fasse par mécanisme radicalaire à l'aide de radicaux R^\bullet issus de la décomposition anodique du Grignard. Dans le cas du greffage d'une chaîne alkyle, l'hypothèse la plus simple consiste à supposer que la création d'un groupe R^\bullet va arracher l'hydrogène d'une liaison Si-H, en créant un site Si^\bullet qui à son tour réagira avec un autre R^\bullet ou avec $RMgX$ pour former une liaison Si-R



Le processus de greffage est en compétition avec la recombinaison des radicaux par dimérisation ou abstraction de l'hydrogène du solvant. Nous allons examiner par la suite l'exploitation quantitative des mesures IR in-situ qui permet de préciser ce mécanisme.

II-3-b- Charge caractéristique Q_0 pour la modification d'une surface

Essayons auparavant de définir quantitativement un paramètre permettant d'évaluer la charge caractéristique correspondant à la modification complète de la surface. Sur la courbe représentant l'évolution de l'intensité de la raie νSiH en fonction de la charge cumulée, on trace la ligne de plus grande pente tangente à la courbe (figure II-9). On appelle Q_0 la charge obtenue par différence entre l'abscisse à l'origine de cette tangente de plus grande pente, et l'abscisse à laquelle elle atteint la valeur asymptotique de l'absorbance SiH correspondant à la modification maximum de la surface.

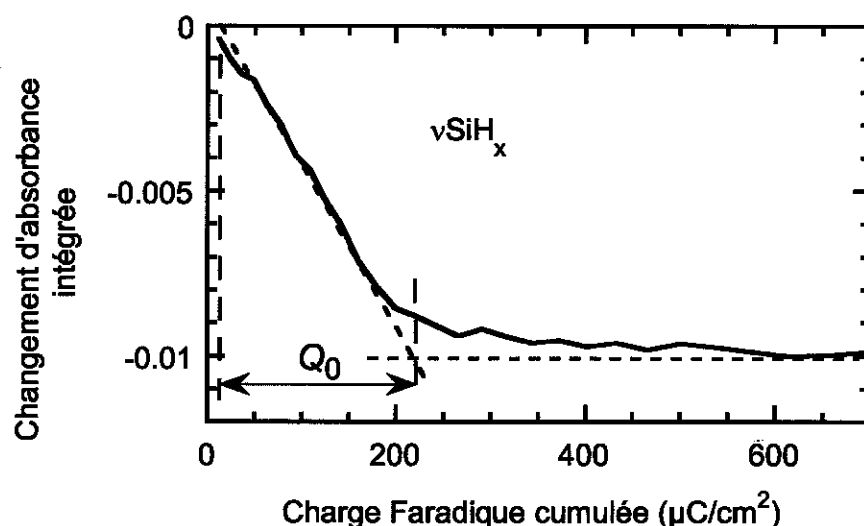


Figure II-9 : Détermination de la charge caractéristique Q_0 dans le cas d'une surface méthylée.

La courbe de la figure II-9 présente un exemple de détermination de la charge caractéristique Q_0 pour les données de la figure II-8. Dans ce cas, elle est égale à $200 \mu C/cm^2$.

Plusieurs essais d'ajustement des courbes expérimentales ont été entrepris. Le meilleur ajustement obtenu suit souvent une loi exponentielle ; dans ce cas la fraction des sites substitués est proportionnelle à $1 - \exp(-Q/Q_0)$. La courbe expérimentale commence parfois par une variation plus faible que l'ajustement exponentiel. Cette légère déviation est associée aux impuretés de l'électrolyte qui consomment une partie de la charge initiale ; pour cela la propreté de la cellule électrochimique semble particulièrement critique. Pour chaque expérience en présence de différents organomagnésiens, on détermine la valeur de la charge caractéristique Q_0 correspondant à la disparition des liaisons $vSiH_x$. Des déviations à la loi exponentielle sont observées pour les valeurs de $Q_0 < 300 \mu C/cm^2$. Dans ce cas le meilleur ajustement suit en général une loi linéaire. En tout état de cause, Q_0 caractérise la vitesse initiale de la réaction.

Dans le cas où la modification de la surface est effectuée dans les mêmes conditions que pour l'expérience de la figure II-8, mais en utilisant le bromure de méthylmagnésium au lieu du chlorure, la valeur de la charge Q_0 obtenue est beaucoup plus grande : elle est égale à $700 \mu C/cm^2$. Dans ce cas l'ajustement de la courbe expérimentale suit parfaitement la loi exponentielle, comme le montre la figure II-10.

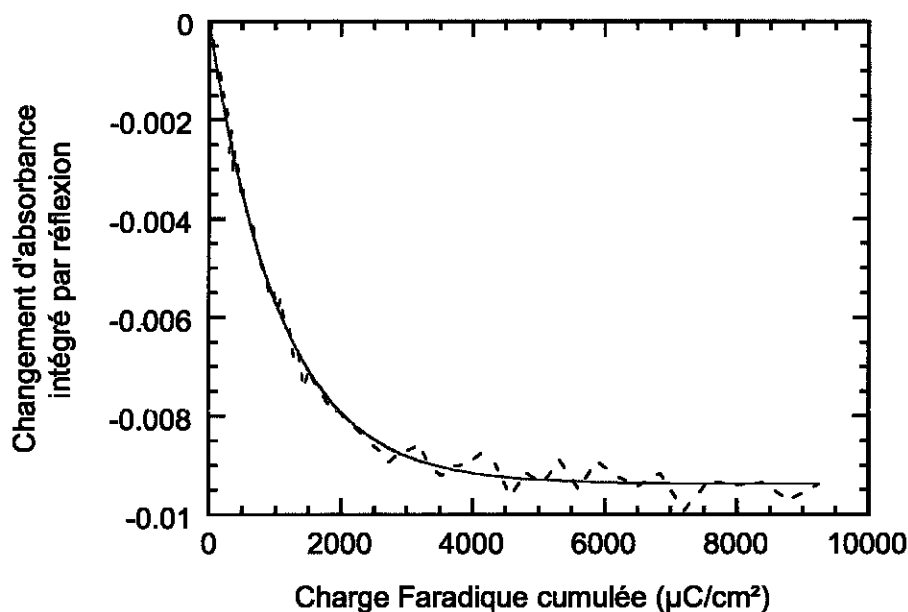


Figure II-10 : Ajustement exponentiel (trait plein) de la courbe expérimentale (courbe en tiretés) d'une surface de silicium modifiée dans le bromure de méthylmagnésium .
($J = 0,5 \text{ mA}/\text{cm}^2$, $\Delta t_0 = 0,1 \text{ s}$, $\alpha = 1,05$).

Par ailleurs, l'ordre de grandeur de la charge caractéristique Q_0 obtenue après modification à température ambiante dans le chlorure d'octadécylmagnésium avec une densité de courant de $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ est de $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (figure II-11). La faible valeur de la charge Q_0 suggère que la surface n'est modifiée que très partiellement, ce qui pourrait être dû à l'encombrement stérique qui empêche le greffage sur tous les sites du silicium. Là encore, les chaînes longues semblent présenter des particularités sur lesquelles nous reviendrons ultérieurement.

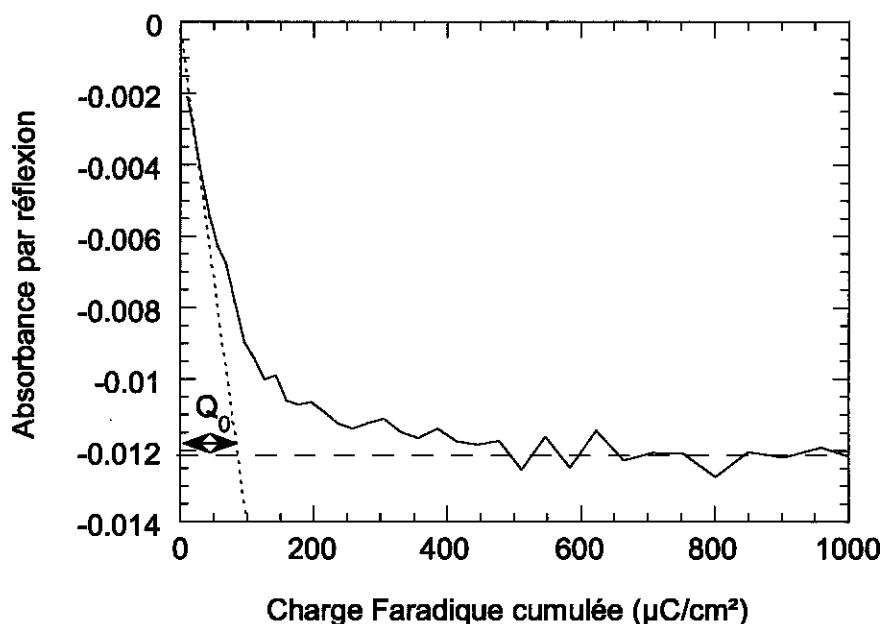


Figure II-11 : Détermination de la charge caractéristique Q_0 d'une surface de Si (111) modifiée par des groupements $C_{18}H_{37}$ à température ambiante

Il a été vérifié que pour une densité de courant fixée, le choix de la durée d'impulsion Δt_0 n'influe pas sur la vitesse de modification. Aux incertitudes expérimentales près, le degré de modification est déterminé par la valeur de la charge cumulée, quels que soient l'intervalle et la durée d'impulsion utilisés. Ceci justifie la présentation des courbes cinétiques en fonction de la charge faradique cumulée (figures II-9, II-10 et II-11), et le lien établi entre la vitesse de la réaction et la charge Q_0 .

Afin d'étudier l'effet de la densité de courant appliquée sur les modifications électrochimiques des surfaces de silicium, nous avons effectué des expériences sur un même système (iodure de méthylmagnésium dans l'éther) pour différentes valeurs du courant d'anodisation.

La figure II-12 présente le comportement des courbes d'absorption en fonction de la charge faradique écoulee pour différentes valeurs du courant ($30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$). La charge caractéristique Q_0 , déterminée à partir de l'ajustement des courbes expérimentales, diminue lorsque le courant augmente. Comme le montrent les ajustements, les courbes expérimentales suivent pratiquement une loi linéaire pour les petites valeurs de la charge Q_0 (aux fortes densité de courant); par contre pour les grandes valeurs de Q_0 qui correspondent à une densité de courant de l'ordre de $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, les courbes ont plutôt une forme exponentielle.

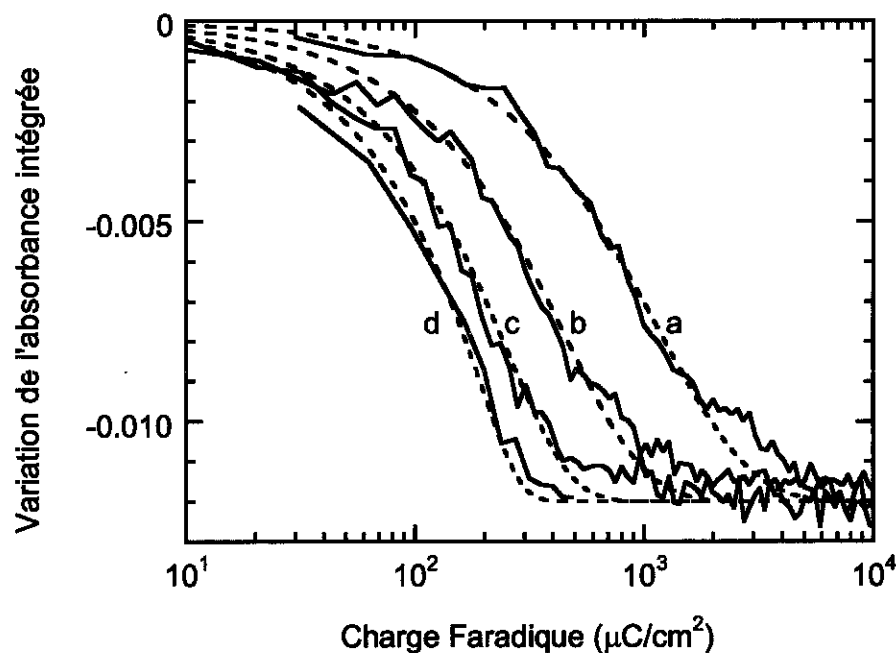


Figure II-12: Variation de la cinétique dans l'iodure de méthylmagnésium (3M), en fonction de la densité de courant appliquée : (a) $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, (b) $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, (c) $300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, (d) $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$. On constate que Q_0 diminue quand la densité de courant J augmente et que la cinétique passe alors d'une loi exponentielle (a) à une loi quasi linéaire (d). N.B. : l'échelle horizontale est logarithmique.

Le tableau II-1 regroupe les résultats de cette analyse pour diverses modifications. Dans le cas du méthyle, on voit que le choix d'un Grignard à base de brome ou d'iode d'une part, et l'utilisation de densités de courant faibles d'autre part, favorisent une cinétique exponentielle et de charge Q_0 élevée. Dans le cas des chaînes alkyles plus longues, la cinétique est en revanche linéaire et Q_0 reste de l'ordre de $200 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Le changement de solvant (éther ou THF) semble avoir peu d'effet sur le type de cinétique et la valeur de Q_0 .

Surface plane

Electrolyte	$J(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	$Q_0(\mu\text{C}/\text{cm}^2)$	meilleur ajustement
Ether + CH_3MgI	30	1100	exponentiel
id	100	500	exponentiel
id	300	350	exp / linéaire
id	1000	250	exp / linéaire
Ether + CH_3MgBr	100	1000	exponentiel
id	300	350	exp / linéaire
THF + CH_3MgBr	100	700	exponentiel
THF + CH_3MgCl	100	200	linéaire
Ether + $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$	100	180	linéaire
THF + $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$	100	200	linéaire
Ether + $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{MgBr}$	100	180	linéaire
Ether + $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{MgBr}$	100	200	linéaire
Ether + $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{MgCl}$	100	100	linéaire

Tableau II-1 : Résumé des données expérimentales obtenues à partir des surfaces de silicium hydrogénées atomiquement planes suivant les différents électrolytes utilisés.

II-3-c- Effet de l'halogène sur les propriétés électroniques de la surface

Expérimentalement, l'halogène du Grignard influence sur les valeurs de la charge Q_0 caractéristique du greffage, mais affecte aussi la ligne de base des spectres infrarouges (voir figure II-13).

La courbure de la ligne de base observée en particulier pour $\text{X}=\text{Cl}$ évoque l'absorption des porteurs libres,¹⁰ et indique une diminution de l'absorption par les trous libres. Ceci est caractéristique d'un changement net de courbure de bandes. Dans ce cas on a création d'une région d'appauvrissement de trous à la surface du silicium. L'augmentation de l'appauvrissement de trous à la surface du silicium suit l'ordre suivant: $\text{I} < \text{Br} < \text{Cl}$. Cet épuisement de trous est vraisemblablement lié à une charge extérieure positive associée à la création d'états de surface dans la bande interdite.

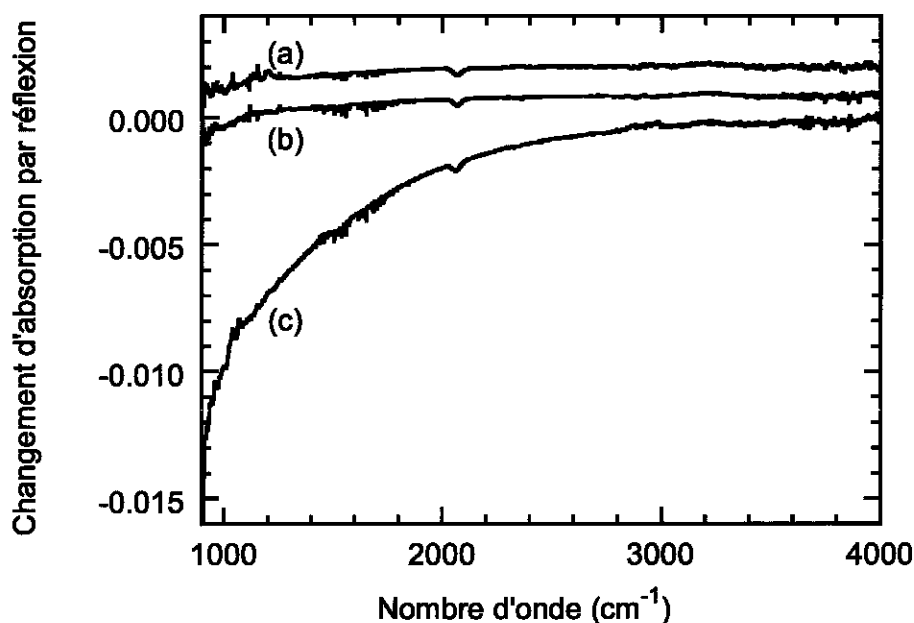


Figure II-13 : Effet du changement d'halogène : greffage du méthyle sur la surface de SiH (111) avec les trois halogènes.

(a): CH₃MgI 3M dans le diéthyléther.

(b): CH₃MgBr 3M dans le diéthyléther.

(c): CH₃MgCl 3M dans le tétrahydrofuranne.

La création d'états électroniques à la surface du silicium peut être associée à la création d'espèces Si[•] en surface évoquée dans le mécanisme présenté en II-3-a. On peut imaginer que certains de ces états ne peuvent pas être passivés par réaction avec des radicaux R[•] pour des raisons d'encombrement stérique. Cependant, si quelques radicaux X[•] sont créés dans le processus électrochimique, ils peuvent accéder plus facilement à ces sites, se lier au silicium, et passiver ainsi les états existant dans la bande interdite. La création de radicaux X[•] dans la décomposition anodique des Grignard (RMgX) est connue pour avoir lieu dans le cas où R=CH₃ et X=I,² elle est également plausible dans le cas du bromure ; par contre ce processus est moins efficace avec le chlorure vu la forte électronégativité de Cl.

Le modèle est donc le suivant : dans le cas du chlorure, on arrive à former une faible quantité de radical Cl[•], les états de surface ne sont pas bien passivés, ce qui favorise la présence d'une charge de surface positive, d'où une augmentation de la zone de charge d'espace dans le silicium qui se traduit par une courbure de la ligne de base. Avec l'iodure et le bromure on arrive à former I[•] et Br[•] ce qui permet la formation de liaisons Si-I et Si-Br et la passivation des états de surface par ces radicaux. Il est donc intéressant d'utiliser l'iode ou le brome

comme halogène pour la méthylation afin d'obtenir une meilleure passivation électronique de la surface du silicium.

Les données des mesures XPS ont montré la présence de faibles quantités d'halogène sur les surfaces modifiées. Ceci confirme que la fraction de la surface qui n'est pas accessible aux groupes alkyles est en partie modifiée par la substitution de l'hydrogène par l'halogène grâce aux radicaux d'halogène produits dans le processus électrochimique. Ce processus intervient d'autant plus lorsque la réactivité des radicaux alkyles est limitée par des effets d'encombrement stérique.

Le tableau ci-dessous (II-2) présente les valeurs des pourcentages atomiques, obtenues à partir des mesures XPS. Ces valeurs sont tirées des pics Si2p, C1s, O1s, Br3d et Cl2p.

	Si	C	O	Br	Cl
bromure d'éthylmagnésium 0,5 mA/cm ² , 300 s	79,48 %	14,25 %	5,43 %	0,82 %	/
chlorure d'éthylmagnésium 0,5 mA/cm ² , 300 s	76,14 %	17,32 %	6,11 %	/	0,41 %

On pourrait d'autre part se demander si l'halogène peut être incorporé aussi à partir du solvant (exemple, le chlore dans le cas du dichlorobenzène). Afin de répondre à cette question, nous avons effectué un changement de solvant (éther par dichlorobenzène) dans le cas des groupements méthyles. Les analyses XPS ont montré que le greffage électrochimique obtenu dans les deux cas est assez similaire. On retrouve la présence d'oxygène due à une contamination et aussi la présence du brome en faible quantité dans les deux cas.

La modification de la surface est mise en évidence par la présence de carbone (C1s) à la surface comme le montre le tableau ci-dessous.

Le tableau II-3 récapitule les résultats des pourcentages atomiques obtenus pour chaque élément présent dans la monocouche formée, dans le cas de la modification de la surface de silicium hydrogénée par des groupements méthyles ($J = 0,5 \text{ mA/cm}^2$ pendant 5 mn), avec comme solvant l'éther ou le dichlorobenzène.

Tableau II-3 : Comparaison des pourcentages atomiques obtenus à partir des mesures XPS dans le cas du changement du solvant.

	Si	C	O	Br
bromure de méthylmagnésium dans l'éther	72,2%	22%	5,1%	0,1%
bromure de méthylmagnésium dans le dichlorobenzène	72%	14%	2,2%	1,1%

Aucune trace de chlore n'a été détectée ce qui nous permet donc de conclure que le solvant n'intervient pas, en particulier dans l'incorporation de l'halogène.

II-3-d- "Relaxation" de l'absorption νSiH lorsque le courant est interrompu

Afin de tester si la réaction de modification est purement électrochimique (ne comporte pas d'étape limitante purement chimique), nous avons réalisé différentes expériences qui consistent à étudier la variation éventuelle de l'absorption νSiH lorsque le courant est interrompu. Dans le cas où la modification est purement électrochimique, on s'attendrait a priori à n'observer aucune variation en l'absence de courant.

Dans une première étape, nous avons enregistré vingt spectres successifs de la surface du silicium hydrogénée en présence d'iodure de méthylmagnésium et en l'absence de courant appliqué. Entre le 20^{ème} et 21^{ème} spectre, nous avons imposé une impulsion de courant de 300 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ et passé une charge de 100 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$; puis tous les vingt spectres après nous avons imposé une impulsion de courant identique.

La figure II-14 présente l'amplitude de la vibration νSiH en fonction du numéro du spectre enregistré. Les spectres montrent que le nombre d'espèces SiH à la surface remonte significativement après l'application de la première impulsion de courant. Cette relaxation devient de plus en plus faible après les impulsions suivantes.

Chaque impulsion de courant est associée à une perte supplémentaire de liaisons SiH, ce qui signifie que la modification continue à se faire. Après le spectre 60, une légère relaxation est encore observée. Au-delà du spectre 80, il apparaît que toutes les liaisons SiH substituables ont disparu et que la surface du silicium est complètement modifiée par les groupements méthyles.

On conclut donc que lorsque le courant est interrompu, une faible fraction des liaisons SiH brisées peut se reformer. Ceci suggère que la modification irréversible (SiR) n'est pas réalisée instantanément, mais qu'il existe un état intermédiaire (vraisemblablement Si^*) ayant une durée de vie non négligeable. Ceci montre aussi que cet état est suffisamment énergétique pour recapturer un proton à une espèce de l'électrolyte.

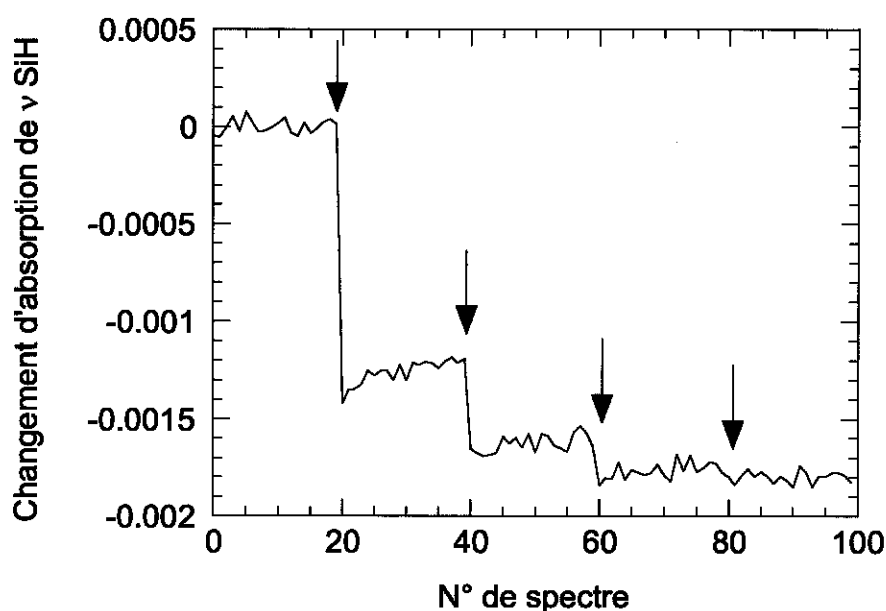


Figure II-14 : Amplitude du signal νSiH lors d'une modification dans l'iodure de méthylmagnésium. Les flèches indiquent les instants où les impulsions de courant sont appliquées. La relaxation du signal après les impulsions de courant indique une réhydrogénation partielle de la surface après coupure du courant.

$$J = 300 \mu\text{A}/\text{cm}^2, \Delta t_0 = 0,3 \text{ s et } \alpha = 1,05.$$

Afin d'expliquer la variation de l'absorption de SiH, nous avons essayé de comprendre l'origine de cette relaxation en nous assurant qu'aucun autre effet physique ne pouvait changer la quantité de SiH. Pour cela, nous avons envisagé la variation de la composition de l'électrolyte, durant le passage du courant anodique, qui pourrait changer l'indice local, ce qui mènerait à un changement des coefficients I_x , I_y et I_z décrits dans la partie annexe. Nous avons évalué l'ordre de grandeur de cette variation qui s'est avéré beaucoup plus faible que l'effet observé. On conclut donc que l'effet observé correspond bien à une variation de la concentration superficielle de SiH.

II-3-e- Cinétiques obtenues sur surface rugueuse

Les résultats précédents ont tous été obtenus sur des surfaces de Si (111) atomiquement planes et bien définies. Sur des surfaces de Si atomiquement rugueuses (obtenues par rinçage dans l'acide fluorhydrique), on observe des spectres infrarouge in-situ qualitativement identiques à ceux obtenus pour les surfaces planes (voir figure II-15) à l'exception de la bande ν SiH, plus large dans ce cas. Toutefois, la cinétique de réaction déduite de ces spectres s'avère différente.

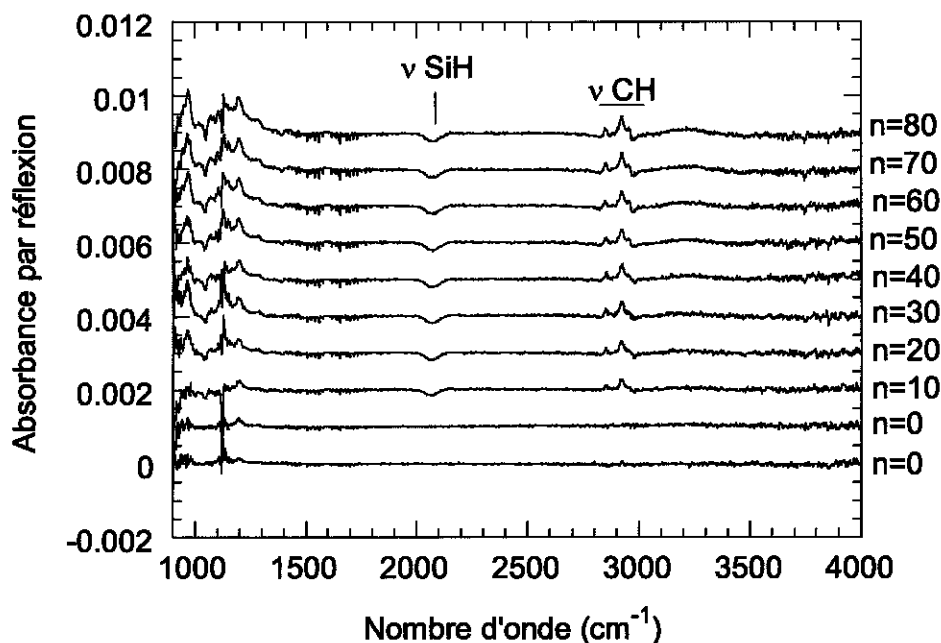


Figure II-15 : Spectres IR in-situ de la surface de Si (111) rugueuse modifiée électrochimiquement dans le bromure de décylmagnésium (1M) dans l'éther.

Dans le cas du greffage de groupements décyles sur une surface de silicium rugueuse, comme le montre la figure II-15, l'analyse de la cinétique de la disparition des SiH révèle que la cinétique est plus rapide au début (Q_0 plus petit) et plus lente à la fin, et bien modélisée par une loi de puissance. La fraction des sites substitués est proportionnelle à $1-(1+Q/Q'_0)^{-\beta}$, où β est un exposant en général de l'ordre de l'unité. Dans ce cas, les courbes expérimentales atteignent leur asymptote plus lentement que l'ajustement exponentiel. La charge Q_0 obtenue est plus petite que dans le cas d'une surface plane : elle est égale à $150 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ dans le cas d'une surface modifiée avec les groupes méthyles et $70 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ pour une surface modifiée avec des groupements décyles. L'ajustement des données expérimentales donne un exposant β égal à 0,70 et 0,55 pour une surface méthylée et décylée respectivement (ajustement restreint aux grandes valeurs de la charge Q).

On constate donc que l'état initial de la surface à modifier est très important. Par rapport à la surface plane, la surface rugueuse présente beaucoup de défauts (marches, redents, adatomes), ce qui fournit des sites plus réactifs (SiH_2 , SiH_3) mais génère aussi un encombrement stérique supplémentaire. Le premier facteur favorise une cinétique rapide (forte pente initiale) aux temps courts, par contre le second conduit à une cinétique lente en loi de puissance aux temps longs.

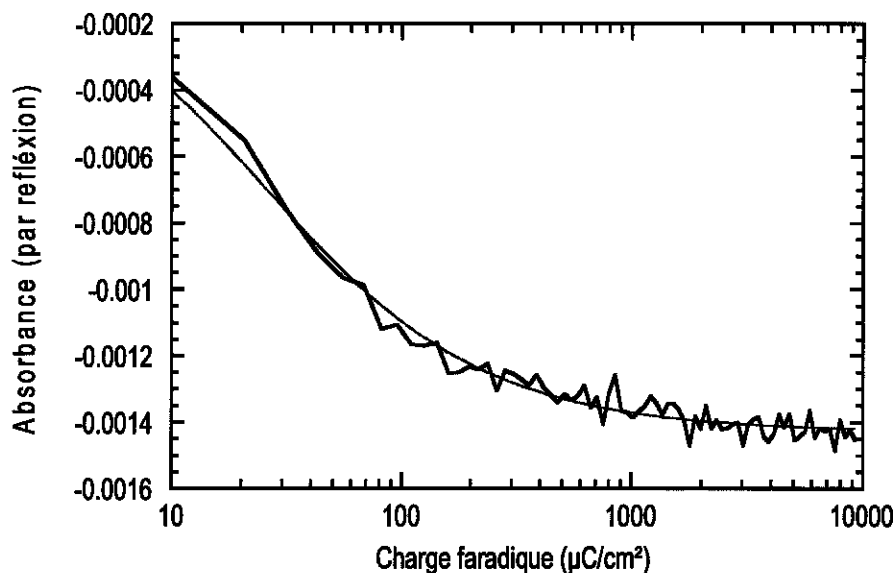


Figure II-16 : Ajustement sur l'ensemble de la courbe expérimentale

d'une surface de silicium rugueuse modifiée dans le bromure de décylmagnésium ($J = 0,5 \text{ mA}/\text{cm}^2$, $\Delta t_0 = 0,1 \text{ s}$, $\alpha = 1,05$).

Dans ce cas l'absorbance est proportionnelle à $1-(1+Q)/Q'_0)^{-\beta}$ avec $Q'_0 = 16 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ et $\beta = 0,72$.

Le tableau présenté ci-dessous récapitule les résultats typiques de ces ajustements obtenus seulement sur la partie des grandes valeurs de Q , sur surface de silicium rugueuse.

Surface rugueuse

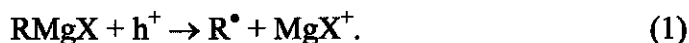
Electrolyte	$J(\mu A/cm^2)$	$Q_0(\mu C/cm^2)$	ajustement	exposant	$Q'_0(\mu C/cm^2)$
Ether + CH_3MgI	100	150	fonction puissance	0,70	31
Ether + $C_{10}H_{21}MgI$	100	70	fonction puissance	0,55	17

II-4- Mécanisme de greffage

La "relaxation" de νSiH , exposée au paragraphe III-3-d, suggère clairement que le greffage électrochimique de la surface du silicium implique dans une première étape une rupture des liaisons SiH , la surface ainsi obtenue réagissant dans un deuxième temps pour aboutir à la surface greffée.

II-4-a- Schéma réactionnel

Dans le cas des couches alkyles, la décomposition du Grignard conduit à la génération de radicaux réactifs :



Le radical formé peut réagir en solution suivant différents mécanismes : recombinaison par abstraction d'atomes d'hydrogène du solvant ou dimérisation ^{9,11} :



En surface, il peut capturer un atome d'hydrogène lié au silicium



La surface activée du silicium peut alors réagir électrochimiquement avec le Grignard ou chimiquement avec un autre radical



Cette hypothèse implique le transfert de deux charges élémentaires par groupe alkyle. D'autres réactions chimiques peuvent être considérées pour la dernière étape.

II-4-b- Modélisation cinétique

Le modèle cinétique présenté au paragraphe précédent est forcément simplifié à cause de la variété de réactions et d'espèces qui entrent en jeu dans ce système. Même s'il est compatible avec les observations expérimentales, il repose sur un choix de réactions privilégiées. A ce stade, ce choix est arbitraire à cause du manque d'informations énergétiques et cinétiques sur les diverses étapes. Nous allons examiner dans le présent paragraphe les conséquences quantitatives du modèle adopté, avant d'examiner ultérieurement si le modèle suffit à expliquer les cinétiques mesurées.

Les réactions (1) et (2a-2c) peuvent représenter la première étape d'un processus de greffage en deux temps :



La première étape est induite par les radicaux anodiques créés, et la seconde étape par la concentration à la surface de $\equiv\text{Si}^\bullet$, qui dans un modèle raisonnable est elle-même gouvernée par la concentration de R^\bullet à la surface ¹²:

$$[\equiv\text{Si}^\bullet]/[\equiv\text{SiH}] \propto c(0)$$

où $c(x)$ est la concentration de R^\bullet à une distance x de la surface du silicium. Cette hypothèse traduit le fait que la réaction (2c) n'est pas totalement irréversible, en accord avec les résultats de la partie II-3-d. Cependant, puisque les radicaux sont mobiles dans l'électrolyte, nous pouvons écrire l'équation de diffusion et recombinaison de ces espèces :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - Kc^p \quad (4)$$

où t est le temps, D le coefficient de diffusion des radicaux R^\bullet et K la constante de vitesse de réaction associée au mécanisme (2a) ou (2b). On se limite au chemin de recombinaison dominant, $p = 1$ pour la réaction (2a) et $p = 2$ pour la réaction (2b). La condition aux limites à l'infini est donnée par $c(\infty)=0$. A la surface du silicium, la génération des radicaux R^\bullet est gouvernée par la densité de courant J appliquée. Les radicaux créés diffusent vers le liquide ou réagissent avec la surface d'où :

$$\frac{J}{e} = -D \left[\frac{\partial c}{\partial x} \right]_{x=0} + 2kN_S\theta_H c(0) \quad (5)$$

où N_S est le nombre d'atomes de silicium par unité de surface ($N_S = 7,83 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ sur une surface de Si (111)) et θ_H représente le taux de recouvrement en hydrogène ($0 < \theta_H < 1$). Le facteur " 2 " existant dans l'équation (5) représente le nombre de radicaux consommés par

site substitué. Nous supposons que la vitesse de greffage est proportionnelle à $[≡Si^*]$, et que $[≡Si^*]/[≡SiH] = [≡Si^*]/N_S\theta_H \propto c(0)$.

Comme il a été décrit au paragraphe (II-4-a), la surface activée du silicium peut réagir électrochimiquement avec le Grignard ou chimiquement avec un autre radical. Si cette dernière étape a lieu selon la réaction (3a), le facteur k dans l'équation (5) inclut la concentration de trous à la surface, ce qui permet alors d'écrire $k \propto J$; par contre si la dernière étape a lieu selon la réaction (3b), le facteur k inclut la concentration de R^* .

Enfin, nous pouvons écrire la variation de θ_H sous la forme suivante :

$$\frac{d\theta_H}{dt} = -k\theta_H c(0) \quad (6)$$

En général, les équations (4), (5) et (6) n'ont pas de solution analytique simple. Cependant, elles peuvent être résolues analytiquement dans deux limites asymptotiques : si k est très grand, le terme du flux de diffusion vers le liquide dans l'équation (5) est négligeable et tous les radicaux sont consommés à la surface. Dans ce cas l'expression du taux de recouvrement de l'hydrogène θ_H devient :

$$\begin{aligned} \theta_H &= 1 - \frac{J}{2eN_S}t \quad \text{pour} \quad t < \frac{2eN_S}{J} \\ \theta_H &= 0 \quad \text{pour} \quad t \geq \frac{2eN_S}{J} \end{aligned} \quad (7)$$

Dans le cas inverse où k est très petit, l'équation (5) fournit la condition aux limites $[\partial c / \partial x]_{x=0} = -J/eD$. Avec cette condition, on obtient à l'aide de l'équation (4) la valeur de $c(0)$ dans le régime stationnaire : $c(0) = [(p+1)J^2/2Ke^2D]^{1/(p+1)}$, et l'expression de θ_H est donnée par :

$$\theta_H = \exp \left[-k \left(\frac{(p+1)J^2}{2Ke^2D} \right)^{1/(p+1)} t \right] \quad (8)$$

Le régime intermédiaire peut être obtenu numériquement. Pour ce faire, nous supposons que pour une valeur donnée de θ_H , le profil de concentration $c(x)$ atteint un état stationnaire. En d'autres termes, nous considérons que la distribution de radicaux dans l'électrolyte est caractérisée par un temps court à l'échelle de l'évolution de la surface par suite du greffage. Cette approximation est raisonnable compte tenu de la faible durée de vie des radicaux dans la

solution [$K_a \sim 10^5 \text{ s}^{-1}$ pour l'équation (2a) et $K_b \sim 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \sim 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{s}$ pour l'équation (2b)]¹². Dans ce cas, on arrive à résoudre l'équation (4) pour le régime stationnaire en utilisant l'équation (5) comme condition aux limites, ce qui donne :

$$c(0) = \left(\frac{(p+1)J^2}{2Ke^2D} \right)^{1/(p+1)} \left[1 - \frac{2ekN_s}{J} \theta_H c(0) \right]^{2/(p+1)} \quad (9)$$

En posant $\kappa = (2ekN_s/J) c(0)$ et $\tau = (J/2eN_s)t$, les équations (6) et (9) se réduisent à :

$$\frac{d\theta_H}{d\tau} = -\kappa \theta_H \quad (10)$$

$$\kappa = A(1 - \kappa \theta_H)^{2/(p+1)} \quad (11)$$

où $A = kN_s[2^p(p+1)e^{p-1}/KDJ^{p-1}]^{1/(p+1)}$. En termes physiques, le paramètre A caractérise l'efficacité de la réaction de modification. Il décrit la compétition entre la recombinaison/diffusion du radical dans la solution (A est petit si K et D sont grands) et la réaction avec la surface du silicium (A est grand si k et N_s sont grands). Les exposants non entiers résultent de la cinétique non linéaire des réactions. L'exposant de la densité de courant J est particulièrement intéressant : pour les faibles valeurs de A , $c(0)$ est complètement déterminée par la réaction de recombinaison/diffusion, et $c(0)$ est dans ce cas proportionnelle à $J^{2/(p+1)}$. Puisque la vitesse de réaction de surface dépend de $c(0)$, ceci permet de comprendre que cette vitesse dépend de J avec des exposants non entiers. Ce point sera discuté en détail à la partie II-4-c.

La solution numérique du système des équations (10) et (11) pour le taux de recouvrement $\theta_H(\tau)$ est montrée sur la figure II-17 (a), dans le cas $p=1$. Des courbes très voisines sont obtenues dans le cas $p=2$. Ces résultats reproduisent le changement du comportement exponentiel dans le cas où k est petit (faibles valeurs de A , tendant vers le cas limite représenté par la courbe en traits tiretés correspondant à l'équation (8)), et d'un comportement presque linéaire dans le cas où k est grand (A grand, tendant vers le cas limite représenté par la courbe en pointillés marquée ∞ et correspondant à l'équation (7)). La figure II-17 (b) représente la variation de la charge caractéristique réduite définie par $Q_0/2eN_s$ en fonction du paramètre d'efficacité A .

La charge caractéristique $Q_0 = J[-d\theta_H/dt]_{t=0}^{-1}$ tend vers une valeur égale à $2eN_s$ lorsque A est grand, ce qui correspond à la situation où toutes les charges qui traversent l'interface sont utilisées pour le greffage (réactions (2a) et (2b) négligeables). Par contre sa valeur devient très grande et proportionnelle à $1/A$ quand A est petit. Comme A est proportionnel à $k/J^{(p-1)/(p+1)} \propto J^{2/(p+1)}$, un tel changement se produit quand la densité de courant diminue.

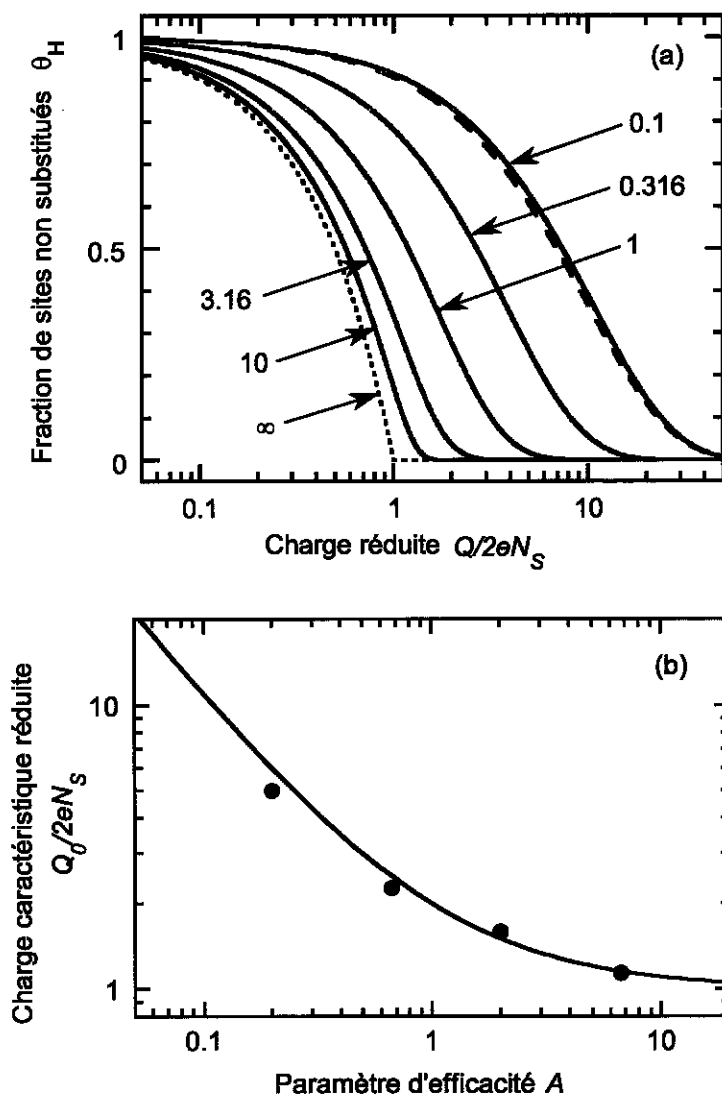


Figure II-17 : (a) : Courbes cinétiques calculées à partir du modèle cinétique [éqs (10) et (11) avec $p=1$]. Les courbes en trait plein sont calculées numériquement et présentées en fonction du paramètre d'efficacité A . (b) : Charge caractéristique réduite $Q_0/2eN_s$ déduite de la pente initiale de la courbe cinétique, présentée en fonction du paramètre d'efficacité A . Les points correspondent aux données expérimentales.

II-4-c- Comparaison avec les expériences

Dans cette partie nous comparons les résultats obtenus à partir des courbes expérimentales et ceux trouvés en utilisant la solution numérique. Ces derniers sont déduits des équations 10 et 11 en utilisant $p=1$. En effet, dans le cas du radical méthyle et pour les basses densités de courant comme celles utilisées dans notre cas, le mécanisme de recombinaison le plus plausible est celui par abstraction d'atomes d'hydrogène du solvant (qui correspond justement à $p=1$). En effet, lors de la décomposition anodique du Grignard, dans le cas de l'iodure de méthylmagnésium, le radical CH_3^\bullet mène essentiellement à la formation de méthane à partir du mécanisme (2a) aux densités de courant inférieures à 1 mA/cm^2 et à la formation d'éthane à partir du mécanisme (2b)⁹ aux densités de courant supérieures à 1 mA/cm^2 . Le premier mécanisme est moins pertinent dans le cas des radicaux de chaînes alkyles plus longues, et le processus de dimérisation ($p=2$) devient vraisemblablement dominant.

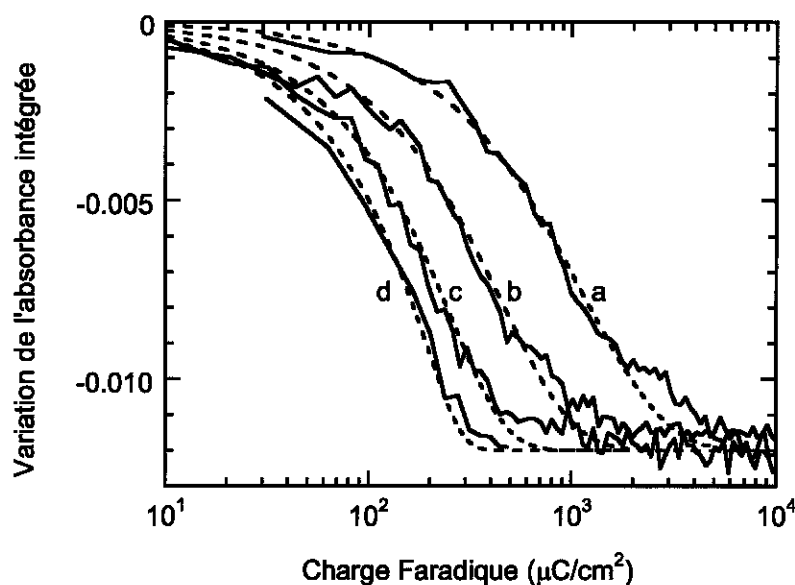


Figure II-18 : Variation de la cinétique dans l'iodure de méthylmagnésium (3M), en fonction de la densité de courant appliquée : (a) $30 \mu\text{A/cm}^2$, (b) $100 \mu\text{A/cm}^2$, (c) $300 \mu\text{A/cm}^2$, (d) 1 mA/cm^2 . Les courbes en pointillés présentent l'ajustement théorique correspondant à notre modèle cinétique, avec $A = 0,2$; $0,6$; $2,0$ et $6,6$; respectivement. Le passage de la cinétique exponentielle à la loi quasi linéaire est expliqué quantitativement par le modèle.

Comme le montre la figure II-18, un bon ajustement est obtenu, y compris dans le régime où la courbe s'écarte du comportement exponentiel (c'est-à-dire pour A grand). En comparant avec les résultats expérimentaux, l'augmentation de la charge caractéristique Q_0 avec la diminution de la densité de courant J est en accord avec le modèle puisque A croît avec J et que la charge caractéristique Q_0 augmente lorsque A diminue. Quand la densité de courant augmente, le passage de la réaction (2a) à la réaction (2b) se produit à une densité de courant critique J_c . La valeur de J_c est obtenue en égalisant les deux expressions de $c(0)$. A partir des données de la littérature, $K_b \sim 10^{-12}$ cm³/s, et $K_a \sim 10^5$ s⁻¹, on obtient $J_c \sim 10^{-3}$ A/cm², ce qui est en accord avec les mesures.¹² Cependant, puisque le méthyle est le radical le plus réactif de la série alkyle, K_a et J_c sont sensiblement plus importants dans le cas du méthyle que pour les plus longues chaînes alkyles. Dans ce dernier cas, la cinétique de la modification est alors plus rapide (on a $A \gg 1$ pour $k \gg 10^{-16}$ cm³/s) pour une valeur quelconque de la densité de courant.

Si la réaction de greffage se fait suivant la réaction (3b), la vitesse de la réaction est proportionnelle à $c(0)^2$, alors que si elle se fait suivant la réaction (3a), la vitesse de la réaction est proportionnelle à $J \times c(0)$.

Dans le cas où $p=2$, le paramètre d'efficacité A est proportionnel à $kJ^{1/3}$ et l'exposant caractérisant la variation de la charge Q_0 en fonction de la densité de courant J est deux fois plus faible pour le processus décrit par la réaction (3b) que pour celui décrit par la réaction (3a).

Le tableau ci-dessous résume les comportements attendus dans la limite des faibles valeurs de A suivant la valeur de p [(2a) ou (2b)] et la nature de la deuxième étape [(3a) ou (3b)].

	(3a) $k \propto J$	(3b) $k \propto c(0)$
(2a) $p=1$; $A \propto k$	$A \propto J$; $Q_0 \sim J^{-1}$	$A \sim J$; $Q_0 \sim J^{-1}$
(2b) $p=2$; $A \propto kJ^{1/3}$	$A \propto J^{2/3}$; $Q_0 \sim J^{-2/3}$	$A \sim J^{1/3}$; $Q_0 \sim J^{-1/3}$

Dans le cas où $p=1$ les processus des réactions (3a) et (3b) amènent en pratique à des comportements assez proches. En revanche, si la réaction de greffage obéissait à une simple cinétique du premier ordre, c'est à dire k indépendant de J , la charge caractéristique Q_0 serait

indépendante de J pour $p=1$, par contre elle augmenterait avec J pour $p=2$ ce qui est clairement exclus par nos mesures. Par conséquent, le processus le plus plausible suit le chemin des réactions 1-2c-3a ou celui des réactions 1-2c-3b.

En conclusion, notre modèle cinétique permet d'expliquer les comportements observés, en termes de variations du paramètre d'efficacité A et de la charge caractéristique Q_0 . Lorsque la valeur de K est petite, A est grand et la valeur de Q_0 est petite. Le modèle ne décrit pas certains processus qui sont effectivement liés à la surface (le rôle des radicaux X^\bullet par exemple) ; il incorpore seulement les éléments « minimaux » nécessaires pour reproduire les comportements cinétiques mesurés.

II-4-d- Cas des surfaces rugueuses : simulation numérique

Dans cette partie nous discuterons les résultats concernant la cinétique de modification des surfaces de silicium (111) atomiquement rugueuses. Pour de telles surfaces, on s'attend à ce que les questions d'encombrement stérique jouent un rôle important.

La vitesse initiale de modification s'avère sensiblement plus rapide sur les surfaces rugueuses que celle observée sur les surfaces atomiquement planes. En revanche, l'évolution à long terme est mieux ajustée par une loi de puissance que par une loi exponentielle (voir figures II-19 (a), II-19 (b)). La surface rugueuse possédant des sites monohydrures, dihydrures et trihydrures, il semble plausible d'associer un tel comportement à une distribution de la réactivité des différents sites (distribution de la constante k définie par l'équation (5)). Pour tester une telle possibilité, l'ensemble des équations (10) et (11) peut être transposé au cas de plusieurs types de sites avec des constantes de vitesses k_0, k_1, \dots, k_m . On obtient alors :

$$\frac{\partial \theta_{iH}}{\partial \tau} = -\gamma_i \kappa \theta_{iH} \quad (12)$$

$$\kappa = A \left(1 - \sum_i \gamma_i \kappa \theta_{iH} \right)^{2/(p+1)} \quad (13)$$

Où θ_{iH} est le taux de recouvrement partiel de la surface en hydrogène correspondant aux sites de type i ($\sum_i \theta_{iH} = \theta_H$).

Les constantes κ et A sont définies comme précédemment par rapport aux sites de type zéro ($i = 0$). $\kappa = (2ek_0N_S/J)c(0)$ et $A = k_0N_S[2^p(p+1)e^{p-1}/KDJ^{p-1}]^{1/(p+1)}$, et on pose $\gamma_i = k_i/k_0$.

La figure II-19 présente différents ajustements d'une courbe cinétique expérimentale typique d'une surface de silicium (111) atomiquement rugueuse durant sa modification dans l'iodure de méthylmagnésium. Les figures II-19 (a) et II-19 (b) présentent l'ajustement obtenu suivant une loi exponentielle et une loi de puissance respectivement. L'ajustement aux temps longs est clairement médiocre sur la figure II-19 (a). La figure II-19 (c) montre l'ajustement obtenu par le modèle de simulation en utilisant deux sites de réactivités différentes. On constate que l'ajustement est encore meilleur qu'à la figure II-19 (b), sur l'ensemble de la dynamique temporelle. Dans tous les cas pratiques, on a trouvé qu'il est suffisant de prendre deux ou trois types de sites ($m=1$ ou 2), γ_i compris entre 10^{-1} et 10^{-2} et avec des valeurs initiales de θ_{iH} comparables. Dans notre cas $\theta_{iH} = 0,14$ et $\gamma_1 = 0,057$.

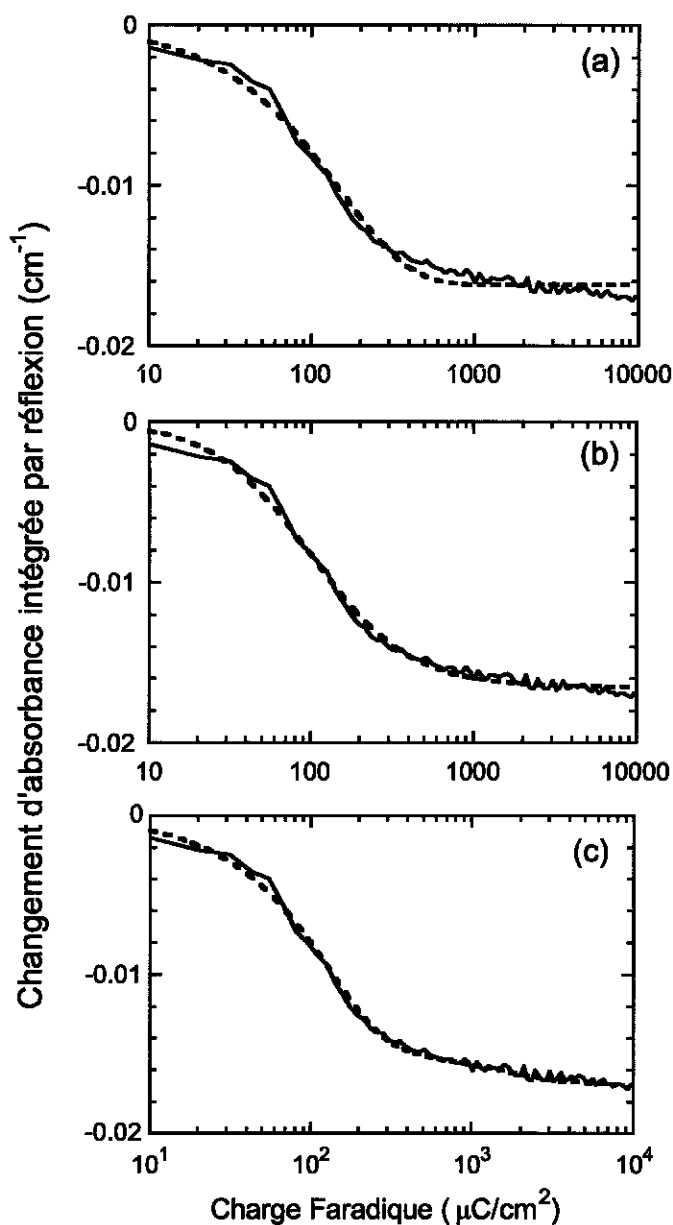


Figure II-19 : Courbe cinétique expérimentale typique d'une surface de Si (111) atomiquement rugueuse obtenue dans l'iodure de méthylmagnésium (3M), $J=100 \mu A/cm^2$.
 (a) : ajustement suivant une loi exponentielle
 (b) : ajustement suivant une loi de puissance, dans ce cas l'exposant est égal à 1,4. (c) : ajustement obtenu par simulation en utilisant deux sites de réactivités différentes ($A=1$, $p=1$, $\theta_{1H} = 0,14$, $\gamma_1 = 0,057$).

L'origine de la distribution de réactivité des sites sur une surface atomiquement rugueuse peut être due aux environnements chimiques distincts des liaisons SiH (SiH, SiH₂, SiH₃), mais aussi à la présence de sites difficilement accessibles aux réactifs en raison de l'encombrement stérique. Dans ce dernier cas, une distribution statique de la valeur de k n'est pas forcément appropriée, car le greffage d'un site peut gêner le greffage des sites voisins en particulier pour les longues chaînes. Pour évaluer les conséquences d'un tel effet « d'encombrement stérique dynamique » sur la cinétique de la modification, nous avons fait une autre simulation numérique. Afin de simplifier les calculs, nous avons supposé que le greffage de la surface rugueuse se fait dans le régime $A \ll 1$, c'est-à-dire avec une concentration $c(0)$ fixée par la recombinaison et avec une cinétique exponentielle en l'absence de telles interactions entre sites.

Nous avons supposé que la probabilité d'attachement d'un groupe alkyle à un site donné est déterminée par le nombre de voisins occupés (n_{occ}), ($0 \leq n_{occ} \leq 6$). Des groupes alkyles ont été attachés au hasard en tenant compte des probabilités de réaction de chaque site.

Nous avons considéré deux types de variation pour cette probabilité. Dans le premier cas, on suppose que la probabilité de la réaction chute abruptement de sa valeur initiale à zéro quand le nombre de voisins occupés (n_{occ}) atteint une valeur critique. Par exemple, on peut supposer que le greffage devient impossible pour $n_{occ} \geq n_{occ}^{max} = 3$. Dans le second cas, une variation progressive de la probabilité de réaction a été supposée. Par exemple, on a essayé : $P(n_{occ}) \propto \exp(-n_{occ}^2)$.

Il a été vérifié que la simulation aboutit à un comportement exponentiel quand la probabilité de réaction est maintenue constante.

La figure II-20 présente le résultat de la simulation obtenu pour les deux hypothèses sur la variation de $P(n_{occ})$. Les cercles indiquent l'ajustement des courbes simulées par des lois simples. Dans le premier cas (a), l'ajustement suit une loi exponentielle dont l'équation est : $0,51[1-\exp(-q/0,45)]$; dans le second cas (b), l'ajustement suit une loi de puissance selon l'équation suivante : $0,39[1-(1+q/0,36)^{-0,94}]$. On s'aperçoit qu'une diminution abrupte de la réactivité préserve le caractère exponentiel de la cinétique. Seuls la fraction maximale des sites substitués et le temps caractéristique de l'exponentielle diminuent lorsque le seuil critique n_{occ}^{max} est abaissé. Dans le cas d'une variation progressive de $P(n_{occ})$, nous constatons que la courbe présente une queue très longue, comme dans le cas d'une distribution de k . Comme la probabilité diminue avec le nombre de voisins occupés mais ne s'annule jamais, la modification complète demeure possible, cependant le temps associé devient extrêmement

long. Si l'on se limite aux temps physiquement réalistes, les courbes simulées sont assez bien ajustées par des lois de puissance, ce qui correspond aux données expérimentales sur surface rugueuse.

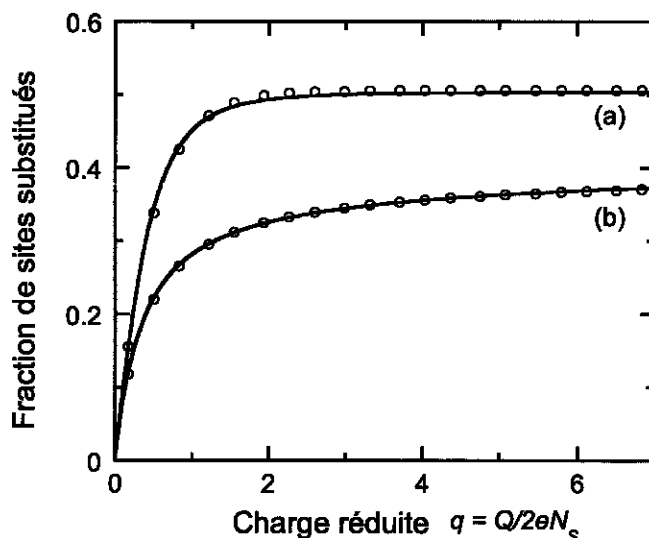


Figure II-20 : Simulation de l'effet stérique dynamique lié au greffage d'espèces encombrantes : fraction de sites substitués en fonction de la charge réduite $q = Q/2eN_s$ (sans dimension). (a) : cas d'une diminution abrupte de la réactivité pour une valeur critique du nombre de voisins occupés ($n_{occ} \geq 3$). (b) : cas d'une diminution progressive de la réactivité selon la loi $\exp(-n_{occ}^2)$. La pente initiale des courbes demeure égale à 1. Les cercles représentent un ajustement des courbes à des lois empiriques, de forme exponentielle (a) ou loi de puissance (b).

De façon générale, les données expérimentales indiquent que la longueur de la chaîne alkyle n'a pas d'effet notable sur les surfaces atomiquement planes, mais que lorsqu'on passe à des surfaces atomiquement rugueuses les cinétiques changent de forme et sont décrites par des lois de puissance. Ces observations tendent à favoriser l'idée d'une distribution « gelée » de la réactivité des sites (distribution des k) ce qui indique que la réactivité est principalement due à la morphologie et à l'état de la surface initiale. Cependant, les données expérimentales indiquent également que sur des surfaces rugueuses les exposants de l'ajustement suivant une loi de puissance diminuent pour les longues chaînes alkyles (par exemple lorsqu'on passe de

méthyle à décyle). Ceci prouve que l'effet stérique dynamique, c'est-à-dire la diminution de la réactivité des sites induite par les sites voisins occupés, joue également un rôle. Le modèle d'une variation progressive de $P(n_{occ})$ semble alors plus approprié que le modèle abrupt.

II-5- Conclusion sur l'alkylation électrochimique

L'étude de l'alkylation des surfaces de silicium (111) par voie électrochimique nous a permis de comprendre le mécanisme de greffage de la surface hydrogénée par des groupements alkyles. A travers cette étude, nous avons pu suivre la modification de la surface de SiH (111) à partir des Grignards en fonction du courant appliqué, à l'aide des mesures in-situ, et établir un modèle cinétique quantitatif. Cette méthode a démontré la reproductibilité de la technique de greffage électrochimique, qui se révèle une méthode rapide et efficace.

L'étude du greffage moléculaire sur des surfaces rugueuses a montré la difficulté d'atteindre un taux de substitution maximum en raison de la gêne stérique des sites, contrairement aux surfaces planes, qui permettent une modification plus rapide de la surface.

La grande efficacité de la méthode est un avantage qui devrait permettre de passiver efficacement la surface du silicium à l'aide de liaisons Si-C, lui conférant ainsi une bonne stabilité chimique et de bonnes propriétés électroniques (faible densité d'états de surface).

Chapitre III

Comparaison des différentes méthodes de modification

III- COMPARAISON DES DIFFÉRENTES MÉTHODES DE MODIFICATION

Dans cette partie nous comparons les différentes méthodes de greffage de la surface hydrogénée du silicium. Les surfaces, modifiées selon les diverses méthodes citées au paragraphe II-A-2, sont analysées par spectroscopie infrarouge ex-situ, et les résultats comparés à ceux obtenus à partir de la méthode de modification électrochimique.

III-1- Modification de la surface SiH (111) par des alcènes

Comme il a été indiqué dans l'introduction générale, l'une des voies de modification fréquemment utilisée est l'hydrosilylation qui exploite la réaction suivante :



Dans cette étude, nous comparons d'abord les différentes méthodes d'hydrosilylation (modification thermique, thermique catalysée et photochimique). La procédure de comparaison est décrite ci-après. Avant la modification, on prend un spectre IR ex-situ de la surface initialement hydrogénée. On enregistre ensuite un spectre ex-situ de la surface modifiée et on le compare à celui de la surface hydrogénée initiale. Nous avons choisi de mesurer l'amplitude du pic ν_{asCH_2} à $\approx 2920 \text{ cm}^{-1}$ dans le spectre d'absorbance (normalisé à une réflexion), qu'on notera par la suite par « Abs », pour avoir une indication semi quantitative du taux de greffage.

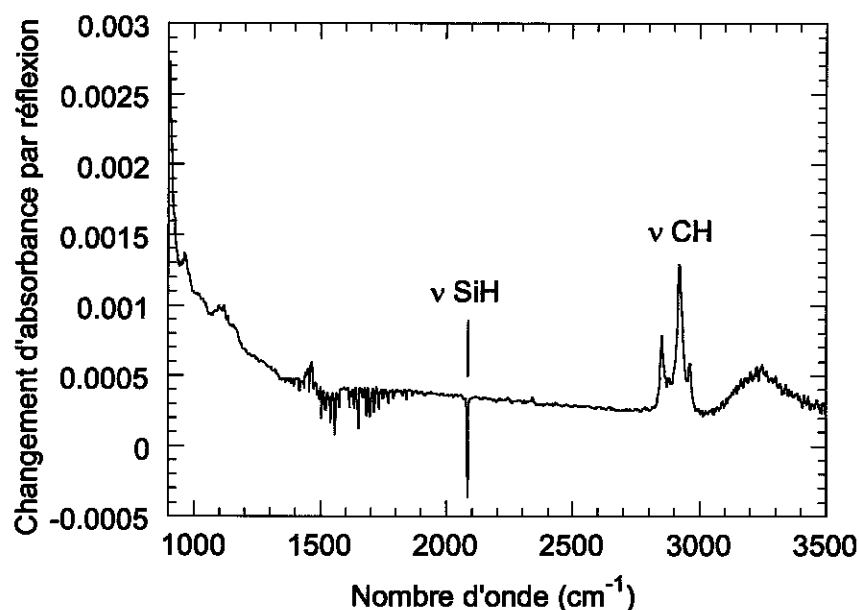


Figure III-1: Spectre d'absorption de la surface de silicium SiH (111) modifiée thermiquement dans le 1-décène.

La figure III-1 présente à titre d'exemple l'absorption de la surface modifiée par activation thermique dans le 1-décène. On observe clairement la présence des pics des liaisons ν CH dans la région $2800-3000\text{ cm}^{-1}$, caractérisant le greffage de la surface. On note la disparition partielle des liaisons SiH associée au pic négatif à 2080 cm^{-1} . Les hydrogènes de surface ne sont pas entièrement substitués à cause de l'encombrement stérique des groupes greffés. On constate, comme dans toutes les autres modifications, l'absence d'oxyde à la surface.

Les modifications thermiques et photochimiques sont réalisées conformément à la procédure décrite aux paragraphes I-A-2-b et I-A-2-d. Afin d'accélérer la réaction et d'augmenter le taux de substitution, nous avons aussi effectué des modifications thermiques en présence de chlorure d'éthylaluminium, qui est connu pour catalyser l'hydrosilylation, suivant la procédure décrite au paragraphe I-A-2-c.

Les échantillons de silicium modifiés sont rincés avec du dichlorométhane. Ce cycle de rinçage est répété deux à trois fois afin d'enlever toute trace du réactif de la surface.

Les figures III-2 et III-3 présentent les spectres d'absorption obtenus dans chaque cas, respectivement pour le 1-décène et le 1-octadécène.

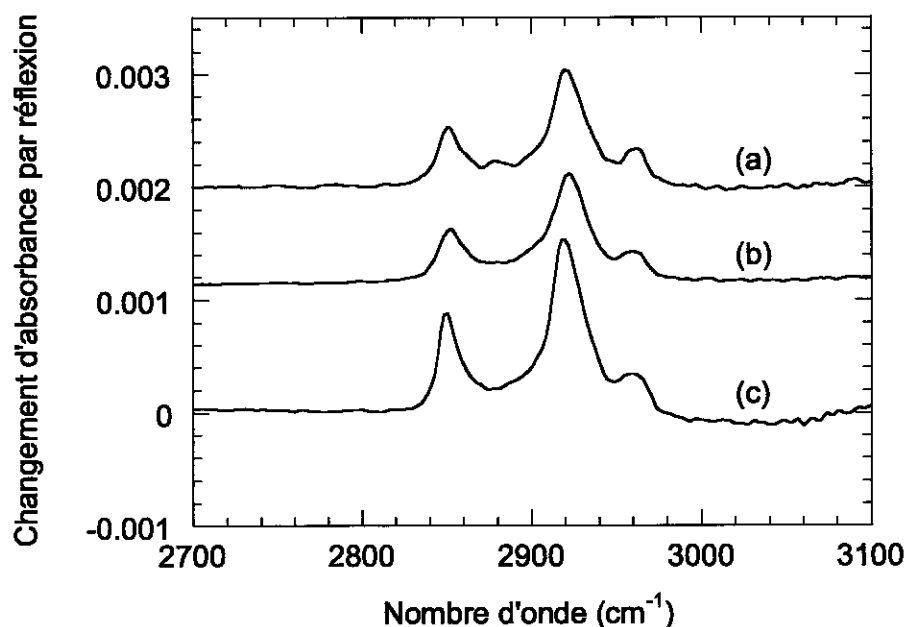


Figure III-2 : Spectres IR de la surface de SiH (111) modifiée :

(a) : thermiquement dans le 1-décène

(b) : thermiquement dans le 1-décène avec catalyseur

(c) : photochimiquement dans le 1-décène

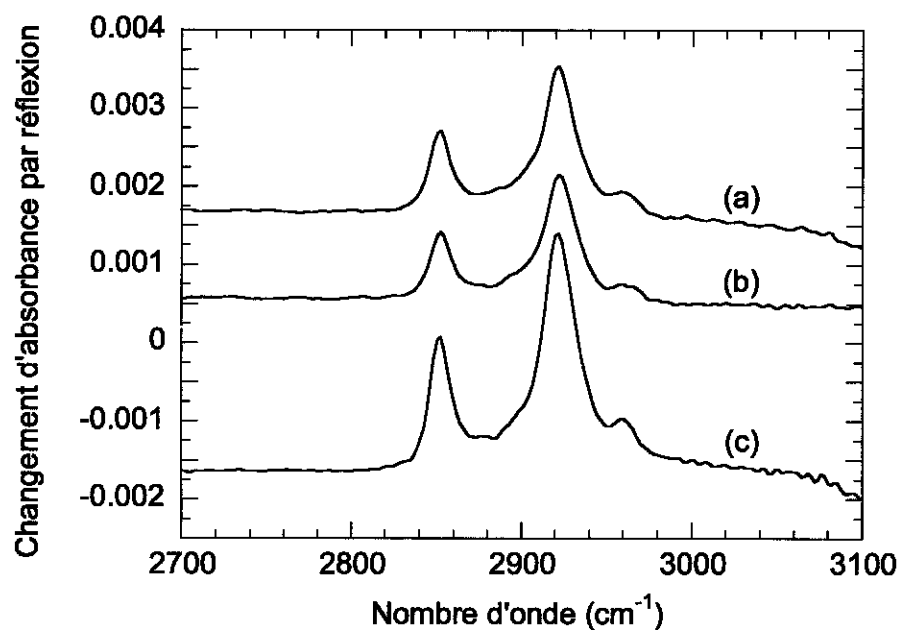


Figure III-3: Spectres IR de la surface de SiH (111) modifiée :

- (a) : thermiquement dans le 1-octadécène sans catalyseur
- (b) : thermiquement dans le 1-octadécène avec catalyseur
- (c) : photochimiquement dans le 1-octadécène

Les résultats correspondant aux dépouillements de ces spectres sont rassemblés dans les tableaux suivants. Ces derniers présentent le nombre « N » d'unités CH_2/cm^2 , décomposé en deux contributions suivant la valeur des composantes parallèle et perpendiculaire à la surface du dipôle correspondant à la vibration $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$. Ces nombres sont calculés à partir des spectres enregistrés en polarisation s et p. Pour parvenir à des estimations quantitatives, la mesure IR de l'amplitude de la raie $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ a été calibrée dans un liquide (le tétradécane) où la concentration de groupements CH_2 est connue (voir appendice).

Tableau 1 : Concentrations superficielles d'unités CH₂ et de chaînes obtenues après greffage de la surface SiH (111) dans le 1-décène suivant les différentes méthodes de modification.

Méthodes	Abs _s	Abs _p	$N_{//}$ (10 ¹⁴ cm ⁻²)	N_{\perp} (10 ¹⁴ cm ⁻²)	$\frac{2N_{\perp}}{N_{//}}$	Position de νCH ₂ (cm ⁻¹)	Nombre de chaînes (10 ¹⁴ cm ⁻²)
thermique sans catalyseur	1,06 10 ⁻³	1,05 10 ⁻³	21,1	3,80	0,36	2920,4	2,76
thermique avec catalyseur	8,92 10 ⁻⁴	9,01 10 ⁻⁴	17,8	3,77	0,42	2922,1	2,39
photochimique	1,55 10 ⁻³	1,50 10 ⁻³	31,0	3,86	0,24	2918,9	3,87

Tableau 2 : Concentrations superficielles d'unités CH₂ et de chaînes obtenues après greffage de la surface SiH (111) dans le 1-octadécène suivant les différentes méthodes de modification.

Méthodes	Abs _s	Abs _p	$N_{//}$ (10 ¹⁴ cm ⁻²)	N_{\perp} (10 ¹⁴ cm ⁻²)	$\frac{2N_{\perp}}{N_{//}}$	Position de νCH ₂ (cm ⁻¹)	Nombre de chaînes (10 ¹⁴ cm ⁻²)
thermique sans catalyseur	1,79 10 ⁻³	1,93 10 ⁻³	35,8	12,2	0,68	2921,2	2,82
thermique avec catalyseur	1,50 10 ⁻³	1,58 10 ⁻³	30,1	17,9	1,19	2922,1	2,81
photochimique	2,96 10 ⁻³	3,04 10 ⁻³	59,2	14,2	0,47	2921	4,31

On constate que l'utilisation du chlorure d'éthylaluminium n'améliore pas le taux de greffage thermique de l'alcène. En revanche, la méthode photochimique semble conduire à un nombre de chaînes/cm² plus important. Dans le cas du 1-décène, la valeur du taux de greffage est plus

importante que celle obtenue par greffage électrochimique dans le bromure de décylmagnésium à température ambiante décrit dans la partie II.

En principe, la position du pic $\nu_{as}CH_2$ permet d'obtenir une information qualitative sur le caractère ordonné des couches (plus le pic est proche de 2926 cm^{-1} , valeur rencontrée dans les liquides,¹ moins la couche est ordonnée, plus le pic est proche de 2919 cm^{-1} , valeur rencontrée dans le polyéthylène cristallin,^{2,3} plus la couche est ordonnée). Ici, cette valeur ne diffère pas nettement suivant les couches. Tout au plus peut-on suggérer une tendance à obtenir des couches plus ordonnées pour la modification photochimique dans le décène.

D'autre part, le rapport $\frac{2N_{\perp}}{N_{\parallel}}$ permet de révéler l'existence d'une orientation préférentielle des chaînes au sein des couches (voir annexes). Lorsque ce rapport est proche de 1, il n'y a pas d'orientation préférentielle. S'il est proche de zéro, les chaînes ont tendance à être perpendiculaires à la surface. S'il est grand, les chaînes ont tendance à être parallèles à la surface. L'incertitude sur N_{\perp} est malheureusement importante, et ce critère est donc très qualitatif.

Dans le cas de la modification photochimique dans le 1-décène la tendance à l'ordre suggérée par la position du pic $\nu_{as}CH_2$ correspond à une orientation préférentielle des chaînes perpendiculaire à la surface (ou du moins avec une faible inclinaison sur la normale). Quant aux modifications dans le 1-octadécène, les valeurs du rapport $\frac{2N_{\perp}}{N_{\parallel}}$ confirment l'absence d'orientation préférentielle. De façon un peu surprenante, l'octadécène paraît donc conduire à des couches greffées plus désordonnées que le décène.

III-2- Modification de la surface de SiH (111) par des réactifs de Grignard

Nous avons aussi comparé la qualité du greffage obtenu par les modifications électrochimique et thermique de la surface hydrogénée du silicium à partir des réactifs de Grignard. Dans cette comparaison, nous avons utilisé le bromure de décylmagnésium et le chlorure d'octadécylmagnésium. Les différentes étapes de la modification thermique avec le Grignard sont celles décrites dans la littérature,⁴ c'est-à-dire similaires aux modifications thermiques à partir des alcènes. Quant aux modifications électrochimiques à partir d'un Grignard, la procédure a été décrite au paragraphe I-A-2-a.

Par spectroscopie IR, on constate, comme précédemment, la disparition des liaisons SiH et on ne détecte aucune présence de liaisons Si-O ce qui traduit l'absence d'oxyde à la surface. Le

greffage de la surface hydrogénée est mis en évidence par l'apparition des vibrations ν_{CH} , comme l'illustrent les figures III-4 et III-5.

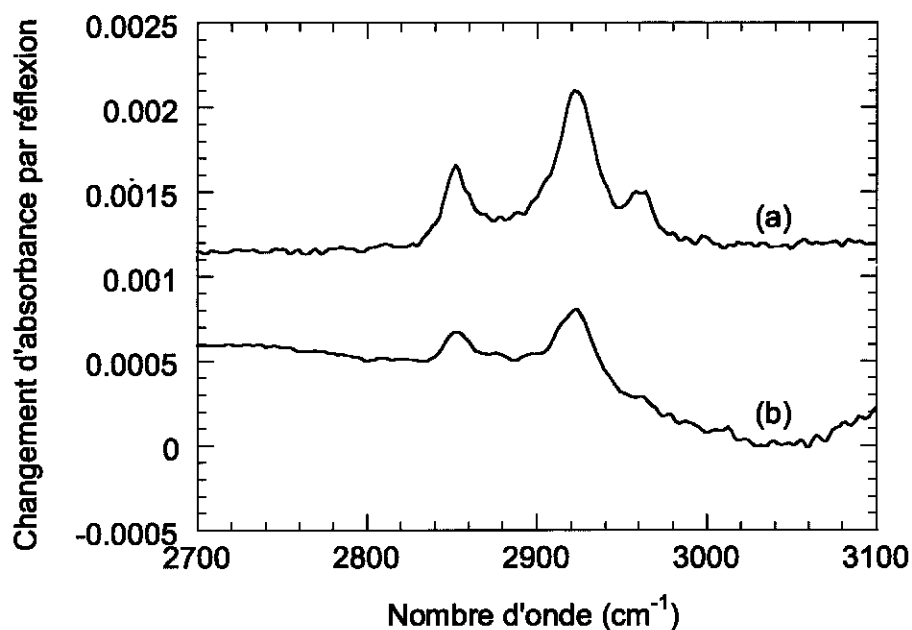


Figure III-4 : Spectres d'absorption IR de la surface de SiH (111) modifiée :

(a) : électrochimiquement dans le bromure de décylmagnésium

(b) : thermiquement dans le bromure de décylmagnésium

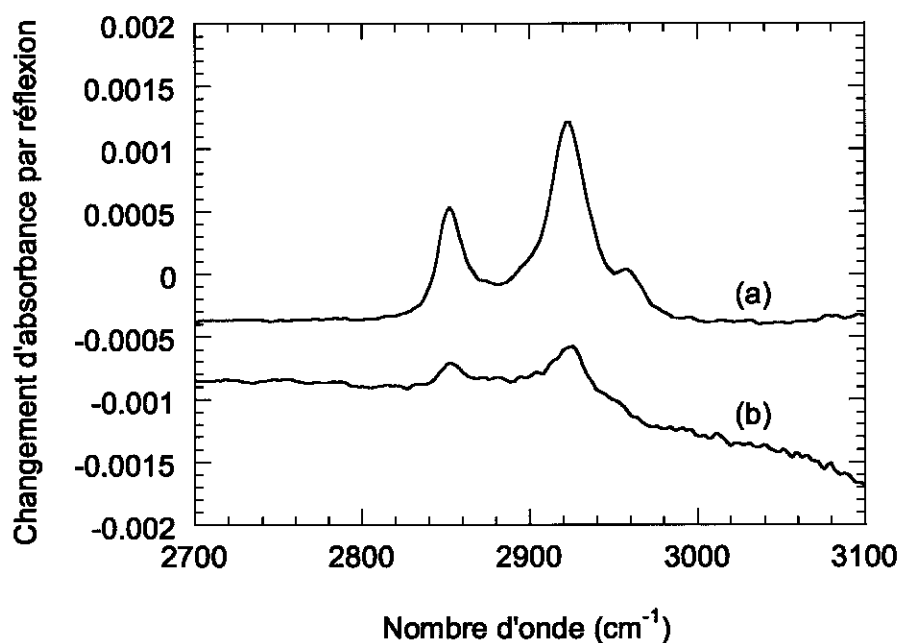


Figure III-5 : Spectres IR de la surface de SiH (111) modifiée :

(a) : électrochimiquement dans le chlorure d'octadécylmagnésium

(b) : thermiquement dans le chlorure d'octadécylmagnésium

De façon générale, on remarque que le greffage électrochimique est beaucoup plus efficace que le greffage thermique. Dans le cas où la surface de SiH est modifiée thermiquement dans le bromure de décylmagnésium, le taux de greffage obtenu est nettement moins important que celui obtenu dans le cas de la modification thermique de la surface à partir du 1-décène .

Les tableaux ci-dessous récapitulent le nombre de chaînes/cm² obtenu après greffage de la surface SiH (111) dans les Grignards (bromure de décylmagnésium, chlorure d'octadécylmagnésium). Ces chiffres sont obtenus à partir de la calibration des mesures IR décrite dans l'annexe.

Tableau 3 : Concentrations superficielles d'unités CH₂ et de chaînes obtenues après greffage dans le bromure de décylmagnésium suivant les différentes méthodes de modification.

Méthodes	Abs _s	Abs _p	$N_{//}$ (10 ¹⁴ cm ⁻²)	N_{\perp} (10 ¹⁴ cm ⁻²)	$\frac{2N_{\perp}}{N_{//}}$	Position de νCH ₂ (cm ⁻¹)	Nombre de chaînes (10 ¹⁴ cm ⁻²)
Grignard thermique	4,77 10 ⁻⁴	4,61 10 ⁻⁴	9,54	1,25	0,26	2922,4	1,19
Grignard électrochimique	8,90 10 ⁻⁴	9,39 10 ⁻⁴	17,8	5,19	0,58	2922,4	2,55

Tableau 4 : Concentrations superficielles d'unités CH₂ et de chaînes obtenues après greffage dans le chlorure d'octadécylmagnésium suivant les différentes méthodes de modification.

Méthodes	Abs _s	Abs _p	$N_{//}$ (10 ¹⁴ cm ⁻²)	N_{\perp} (10 ¹⁴ cm ⁻²)	$\frac{2N_{\perp}}{N_{//}}$	Position de νCH ₂ (cm ⁻¹)	Nombre de chaînes (10 ¹⁴ cm ⁻²)
Grignard thermique	4,11 10 ⁻⁴	4,61 10 ⁻⁴	8,22	3,58	0,87	2923,9	0,69
Grignard électrochimique	1,43 10 ⁻³	1,61 10 ⁻³	28,6	12,4	0,86	2922,7	2,41

Les résultats obtenus dans les parties III-1 et III- 2 sont comparables en ordre de grandeur, ce qui met en évidence que ces différentes méthodes de greffage sont faisables et efficaces. Il existe néanmoins des différences significatives entre ces diverses méthodes. Le greffage le plus efficace pour les groupements de chaînes alkyles C_{10} ou C_{18} est obtenu par modification photochimique dans l'alcène. Toutefois il s'est avéré que les modifications électrochimiques par ces mêmes chaînes sont bien plus importantes à basse température. Ce cas sera traité dans la suite au paragraphe III-4.

III-3- Mécanisme de la modification thermique de la surface de SiH (111) par des réactifs de Grignard

III-3-a- Effet de la présence d'halogéno-alcane

Les résultats obtenus sur la modification thermique à partir des réactifs de Grignard sont assez décevants par rapport à ceux décrits dans la littérature. Cette méthode paraît donc assez peu reproductible. La cause la plus plausible de cette irreproductibilité serait la présence d'impuretés dans le Grignard. Un candidat possible serait l'halogéno-alcane utilisé comme précurseur dans la synthèse du réactif du Grignard. Cet halogéno-alcane pourrait se comporter comme un oxydant pour les atomes de silicium de surface, et avoir ainsi une influence importante sur l'efficacité de la réaction de greffage. Ceci nous a amenés à étudier l'effet de l'halogéno-alcane ajouté au Grignard.

Pour cette étude, on a choisi des organomagnésiens de longueur de chaîne assez grande comme le bromure de décylmagnésium et le chlorure de tétradécylmagnésium, car ils permettent d'obtenir une meilleure sensibilité dans les mesures IR et ils sont facilement disponibles commercialement. On a ainsi rajouté 1 ml de 1-bromodécane ($C_{10}Br$) dans 9 ml de bromure de décylmagnésium (1 M dans l'éther) et modifié la surface SiH thermiquement à une température comprise entre 95°C et 100°C. De même, on a rajouté 1 ml de 1-bromotétradécane dans 9 ml de chlorure de tétradécylmagnésium (1 M dans le tétrahydrofuranne).

Dans les deux cas (pour $C_{10}MgBr$ et $C_{14}MgCl$), le taux de greffage de la surface est bien meilleur que celui obtenu à partir de la modification thermique avec le Grignard seul. En particulier, l'ajout de $C_{10}Br$ augmente le greffage avec $C_{10}MgBr$ de près d'un facteur deux. Les résultats présentant l'analyse quantitative des couches greffées sont rassemblés dans le tableau 5 ci-dessous.

Tableau 5 : Comparaison entre les nombres de chaînes/cm² obtenus après greffage, thermique et électrochimique, en utilisant les Grignard seuls ou avec l'halogéno-alcane correspondant.

Méthodes	Abs _s	Abs _p	$N_{//}$ (10 ¹⁴ cm ⁻²)	N_{\perp} (10 ¹⁴ cm ⁻²)	$\frac{2N_{\perp}}{N_{//}}$	Position de νCH_2 (cm ⁻¹)	Nombre de chaînes (10 ¹⁴ cm ⁻²)
C ₁₀ MgBr thermique	4,77 10 ⁻⁴	4,61 10 ⁻⁴	9,54	1,25	0,26	2922,4	1,19
C ₁₀ MgBr + C ₁₀ Br thermique	7,88 10 ⁻⁴	8,07 10 ⁻⁴	15,7	3,58	0,45	2922,2	1,93
C ₁₀ MgBr électrochimique	8,90 10 ⁻⁴	9,39 10 ⁻⁴	17,8	5,19	0,58	2922,4	2,55
C ₁₄ MgCl thermique	3,03 10 ⁻⁴	3,79 10 ⁻⁴	6,06	4,13	1,36	2923,6	0,72
C ₁₄ MgCl + C ₁₄ Br thermique	1,22 10 ⁻³	1,33 10 ⁻³	24,4	8,95	0,73	2922,1	2,38

Les résultats présentés dans le tableau 5 montrent que le meilleur taux de greffage est obtenu à partir de la modification électrochimique dans le Grignard (bromure de décylmagnésium) mais qu'on obtient un taux à peine inférieur lorsqu'on modifie thermiquement avec ce même Grignard en présence de bromodécane.

Pour comprendre l'effet de l'halogéno-alcane dans l'augmentation de l'efficacité du greffage, on a traité thermiquement la surface du silicium SiH dans le 1-bromotétradécane (C₁₄Br) pur. Les spectres d'absorption IR montrent la substitution des liaisons SiH et la présence des pics de νCH dans la région 2900 cm⁻¹ (figure III-6), ce qui est un indice du greffage de la surface par les chaînes C₁₄ de l'halogéno-alcane C₁₄Br. On constate par ailleurs la présence d'oxyde associé au pic dans la région 1040 cm⁻¹, ce qu'on n'observait pas dans les greffages à partir du Grignard, avec ou sans bromodécane.

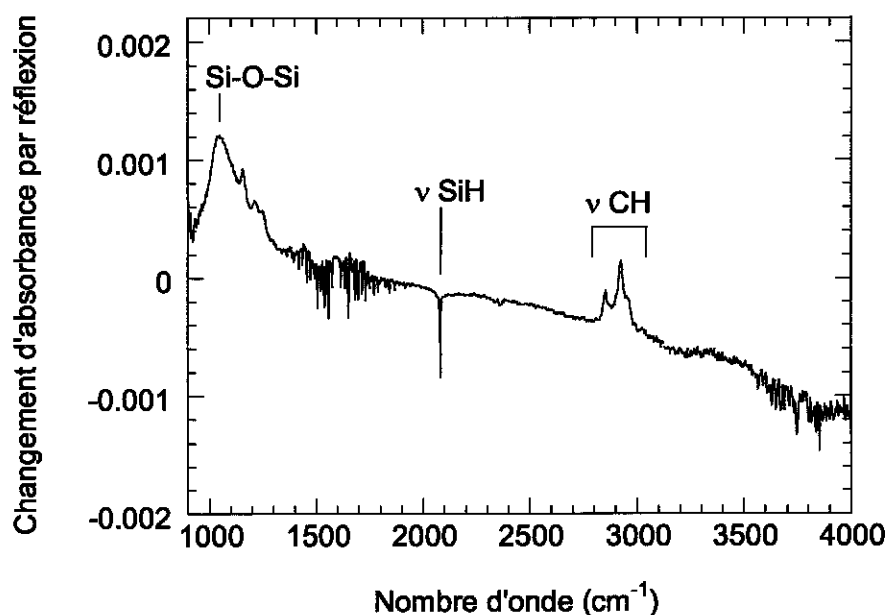


Figure III-6 : Spectre d'absorption IR de la surface de SiH (111) modifiée thermiquement dans le 1-bromotétradécane à 95°C.

A contrario, il était intéressant de vérifier le résultat obtenu lorsqu'on modifie thermiquement la surface de SiH (111) à partir d'un Grignard avec un excès de magnésium. On minimise de cette façon la concentration de l'halogéno-alcane résiduel dans la solution. Pour cela, nous avons rajouté 150 g de magnésium en grains fins dans 20 ml de bromure de décylmagnésium (1M dans l'éther) et laissé cette suspension sous agitation pendant toute une nuit. La surface SiH a été ensuite modifiée thermiquement avec cette solution dans les mêmes conditions que précédemment afin de pouvoir comparer les résultats.

Les spectres d'absorption IR obtenus après modification thermique à température comprise entre 95°C et 100°C montrent que le taux de greffage obtenu est effectivement deux fois plus faible que celui trouvé à partir du greffage de la surface SiH dans le bromure de décylmagnésium seul (voir tableau 6). Ce résultat confirme que le magnésium, en neutralisant (au moins partiellement) les halogéno-alcane dans la solution de réactif de Grignard, inhibe significativement le greffage sur la surface hydrogénée. La présence de l'halogéno-alcane en solution semble donc nécessaire pour obtenir un bon taux de greffage de la surface par traitement thermique dans un Grignard. Inversement, la présence du Grignard s'avère indispensable pour conserver une surface vierge d'oxyde.

Tableau 6 : Comparaison entre les nombres de chaînes/cm² obtenus après greffage thermique en utilisant le groupement alkyle C₁₀ sans et avec excès de magnésium.

Méthodes	Abs _s	Abs _p	$N_{//}$ (10 ¹⁴ cm ⁻²)	N_{\perp} (10 ¹⁴ cm ⁻²)	$\frac{2N_{\perp}}{N_{//}}$	Position de νCH_2 (cm ⁻¹)	Nombre de chaînes (10 ¹⁴ cm ⁻²)
C ₁₀ MgBr thermique	4,77 10 ⁻⁴	4,61 10 ⁻⁴	9,54	1,25	0,26	2922,4	1,19
C ₁₀ MgBr + Mg thermique	1,96 10 ⁻⁴	2,17 10 ⁻⁴	3,92	1,55	0,79	2926	0,6

III-3-b- Effet du type de dopage du silicium

Les résultats précédents montrent que la réaction thermique avec les réactifs de Grignard est significativement facilitée par les halogéno-alcanes, qui peuvent agir comme oxydant. Cela suggère qu'une étape au moins de la réaction peut être électrochimique. Si tel est le cas, on peut s'attendre légitimement à des différences de réactivité lors de la réaction thermique des réactifs de Grignard sur p-Si et n-Si. Jusqu'à présent, nous avons effectué toutes nos expériences sur p-Si. Nous avons donc modifié thermiquement la surface du silicium hydrogénée de type n afin de voir si la réactivité dépend de la nature du dopage du substrat. Une telle dépendance pourrait aussi contribuer à comprendre les différences constatées avec les résultats de la littérature.^a

Des modifications thermiques ont été réalisées sur des surfaces hydrogénées de silicium de type n, dans la même solution de bromure de décylmagnésium, en respectant les conditions expérimentales usuelles (c'est-à-dire sans ajout d'halogéno-alcane ou de magnésium). La modification de ces surfaces est caractérisée à partir des spectres d'absorption IR qui montrent comme précédemment la présence des pics νCH dans la région 2800-2900 cm⁻¹ et la disparition des liaisons SiH. Les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau présenté ci-dessous en les comparant à ceux obtenus à partir des modifications des surfaces de silicium de type p. D'autre part, cette même comparaison (n/p) a été réalisée pour des surfaces modifiées par la méthode décène-photochimique, pour laquelle aucune différence n'est attendue.

^a Les expériences décrivant l'alkylation thermique à partir de Grignard ont été réalisées sur n-Si.⁴

Tableau 7 : Concentration superficielle de chaînes obtenue après greffage dans le bromure de décylmagnésium par la méthode thermique et selon le type de silicium utilisé. Noter la différence entre types *n* et *p*. A titre de comparaison, on montre les résultats obtenus par modification décène-photochimique. Noter l'absence de différence significative entre types *n* et *p*.

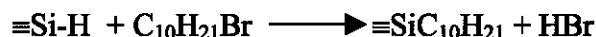
Méthodes et type de Si	Abs _s	Abs _p	$N_{//}$	N_{\perp}	$\frac{2N_{\perp}}{N_{//}}$	Position de νCH_2 (cm ⁻¹)	Nombre de chaînes (10 ¹⁴ cm ⁻²)
C ₁₀ MgBr thermique p-Si	4,77 10 ⁻⁴	4,61 10 ⁻⁴	9,54 10 ¹⁴	1,25 10 ¹⁴	0,26	2922,4	1,19
C ₁₀ MgBr thermique n-Si	1,27 10 ⁻³	1,31 10 ⁻³	2,54 10 ¹⁵	6,44 10 ¹⁴	0,51	2921	3,18
1-décène photochimique p-Si	1,55 10 ⁻³	1,50 10 ⁻³	3,10 10 ¹⁵	3,86 10 ¹⁴	0,24	2918,9	3,87
1-décène photochimique n-Si	1,56 10 ⁻³	1,78 10 ⁻³	3,12 10 ¹⁵	1,45 10 ¹⁵	0,93	2919,8	4,57

A partir des résultats présentés dans le tableau 7 on constate que, dans le cas du greffage Grignard-thermique, une plus grande concentration superficielle de chaînes est obtenue sur des surfaces de silicium de type *n*. Au contraire, les résultats de la modification alcène-photochimique s'avèrent sensiblement identiques sur p-Si et n-Si (la différence provient uniquement de la composante N_{\perp} pour laquelle l'incertitude expérimentale est importante, cf. annexes).

Comme on s'y attendait, la modification thermique à partir d'un Grignard (et non la modification par la méthode alcène photochimique) s'avère présenter les caractéristiques d'un processus électrochimique. Il reste à mettre en perspective ces résultats expérimentaux dans le cadre d'un mécanisme réactionnel.

III-3-c- Discussion

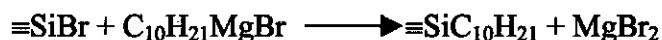
Lorsqu'on fait réagir thermiquement le bromodécane avec la surface hydrogénée, on constate la présence de chaînes alkyles C₁₀ greffées à la surface et la présence d'oxyde sur une fraction importante de la surface. Ceci suggère que la réaction thermique de la surface hydrogénée avec l'halogéno-alcane peut conduire à deux réactions en parallèle. La première aboutit au greffage de la surface par une chaîne alkyle :



la seconde conduit à la bromation de la surface :



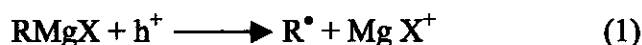
Dans le second cas, on forme une espèce superficielle SiBr très polaire, au sein de laquelle on peut considérer l'atome de silicium comme largement oxydé. La liaison Si-Br est très réactive et se transforme en liaison SiO(H) par hydrolyse au contact de l'air. En revanche, lorsque la réaction se fait en présence du Grignard C₁₀MgBr, celui-ci réagit chimiquement in-situ avec les sites de surface bromés, les convertissant ainsi en sites greffés :



La réaction directe du Grignard sur la surface hydrogénée serait en revanche beaucoup moins facile (on a d'ailleurs vu que sur p-Si elle ne se faisait pas à température ambiante et qu'elle était très peu efficace à haute température en présence de magnésium, voir paragraphe III-3-a).

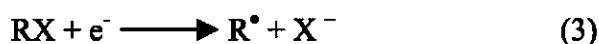
Par conséquent, dans les conditions expérimentales de la partie III-2, l'efficacité de la réaction dépend très vraisemblablement de la concentration résiduelle en halogéno-alcane dans la solution de Grignard utilisée, c'est-à-dire d'un facteur extrinsèque. Ceci permet de comprendre les grandes variations dans l'efficacité du greffage thermique à partir des réactifs de Grignard.⁴ A ce stade on pourrait concevoir que les trois réactions écrites ci-dessus représentent les processus élémentaires, et que ceux-ci pourraient être des réactions de substitution à l'échelle moléculaire. Toutefois, ceci ne permet pas de comprendre les différences observées entre p-Si et n-Si, ce qui suggère clairement l'existence d'une étape électrochimique, à l'image des processus présents lors de l'attaque chimique en solution.⁵

Lorsque le milieu réactif contient un réactif de Grignard, on sait que celui-ci peut se décomposer suivant une réaction anodique que l'on peut écrire



suivant que l'échange de charge s'opère avec la bande de valence (réaction (1)) ou la bande de conduction (réaction (2)).

La réaction (1) a été étudiée en détail précédemment sur p-Si, et on sait que la réaction (2) est possible sur n-Si.^b Si le milieu réactif ne contient pas d'autre espèce électroactive, il n'y a pas de réaction cathodique possible (le milieu est tellement réducteur qu'il n'y a rien à réduire). En revanche, en présence d'halogéno-alcane, la décomposition cathodique de ce composé est possible :



Cette réaction a d'ailleurs été exploitée pour greffer électrochimiquement la surface du silicium poreux.⁶

Lorsque le Grignard et l'halogéno-alcane sont présents simultanément, deux réactions électrochimiques peuvent donc intervenir simultanément de manière à garder un courant net nul : une réaction d'oxydation (réaction (1) ou (2)), et une réaction de réduction (réaction (3)). Ces réactions conduisent toutes à la formation de radicaux R^\bullet , ce qui permet le greffage de la surface suivant des mécanismes semblables à ceux explicités à la partie II-4-a. Par exemple :



Pour expliquer les résultats décrits dans les parties III-3-a et III-3-b, l'intervention d'un mécanisme électrochimique à courant nul impliquant à la fois RMgX et RX est requise. Il nous reste à voir dans quelle mesure celui que nous proposons est plausible.

Il est très difficile d'obtenir des valeurs pertinentes pour les niveaux d'oxydo-réduction correspondant aux réactions (1-3) de manière à démontrer la plausibilité du mécanisme décrit ci-dessus (milieu très particulier, température inhabituelle, incertitude sur le potentiel de bandes plates,...). Néanmoins, nous pouvons tenter une estimation à partir des données

^b Lorsqu'on tente de greffer la surface de n-Si en conditions anodiques avec un éclairage spatialement inhomogène, le greffage s'opère indifféremment dans les zones éclairées et dans les zones sombres.

disponibles dans la littérature.⁷ Nous avons représenté le schéma obtenu pour la position des bandes d'énergie à la figure III-7.

On constate que les niveaux des couples $\text{RMgX} / (\text{R}^\bullet + \text{Mg X}^+)$ et $(\text{R}^\bullet + \text{X}^-) / \text{RX}$ sont probablement situés au dessus du bas de la bande de conduction. Cela signifie que la réaction anodique (réaction (1) ou réaction (2)) est thermodynamiquement favorisée, mais la réaction cathodique doit être activée de manière à surmonter une barrière thermodynamique de près de 2 eV entre le bas de la bande de conduction^c et le niveau $\text{R}^\bullet + \text{X}^- / \text{RX}$. La réduction directe de l'halogéno-alcane par le Grignard, thermodynamiquement plus favorable, est vraisemblablement défavorisée cinétiquement. La barrière thermodynamique telle qu'elle apparaît sur la figure III-7 peut paraître trop importante pour que la réaction (3) puisse se produire. Cette observation doit toutefois être relativisée par deux remarques. Tout d'abord, les valeurs portées sur la figure III-7 sont largement incertaines. En particulier, il est plausible qu'au potentiel de repos la surface du silicium est chargée négativement, ce qui entraîne une diminution de cette barrière ("ancrage du niveau de Fermi" en présence de RMgX).^{8,9} Ensuite, et surtout, il n'est pas nécessaire que la vitesse de la réaction (3) soit élevée dans la mesure où l'efficacité du greffage est suffisante, et compte tenu du fait que le nombre de sites de surface est faible. Dans les faits, le temps de réaction est d'ailleurs de plusieurs heures.

En conclusion, il nous semble donc que le mécanisme proposé, qui est le plus simple pour rendre compte des observations expérimentales, est plausible.

^c Sur n-Si, il y a une concentration appréciable d'électrons disponibles au bas de la bande de conduction. Ce n'est pas le cas sur p-Si, ce qui explique le mauvais greffage. Toutefois, les électrons nécessaires peuvent être injectés dans la bande de conduction par la réaction (2).

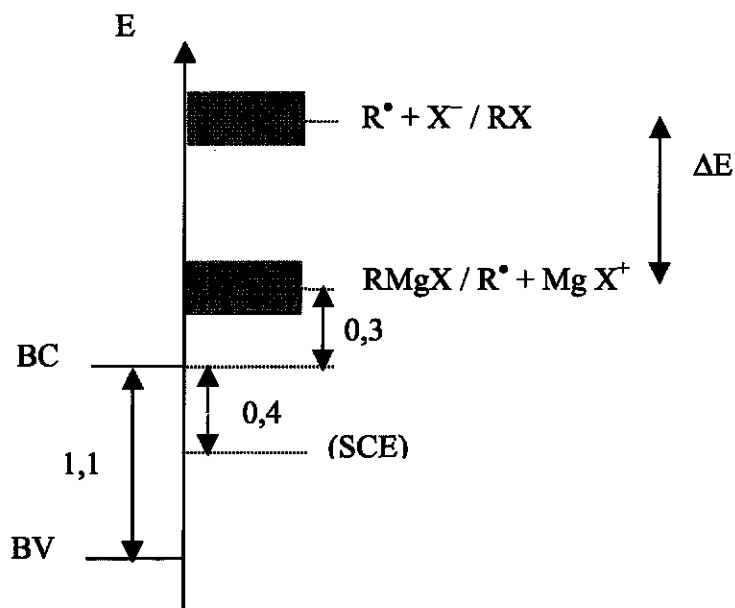


Figure III-7 : Schéma représentant la position relative des bandes d'énergie et des niveaux redox intervenant dans notre modèle. Les valeurs indiquées sont en eV. La position du couple $RMgX / R^\bullet + Mg X^+$ est basée sur la position du couple Mg/Mg^{2+} dans le THF.¹⁰ En tenant compte de la valeur de V_{BC} en milieu organique⁹ et des variations des potentiels entre les différents solvants,^{12,13} la valeur de ΔE peut être estimée à l'ambiante à partir de données sur la réduction de bromoalcane dans le DMF.¹⁴ On trouve $\Delta E \approx 1.5 \text{ eV}$ ^{13,15}. A 90°, à partir de mesures voltamétriques, nous avons estimé que ΔE se réduit à $\approx 0.5 \text{ eV}$.

III-4- Effet de la température sur le greffage des longues chaînes alkyles

Comme cela a été mentionné au paragraphe III-1, les couches greffées à partir du chlorure d'octadécylmagnésium apparaissent de moins bonne qualité que les couches obtenues à partir d'organomagnésiens portant des chaînes alkyles plus courtes (plus faible taux de greffage, caractère plus désordonné des couches).

Des mesures IR typiques des couches obtenues après modification électrochimique dans les conditions habituelles sont présentées sur la figure III-8. L'analyse de ces spectres indique

que les sites hydrogénés de la surface initiale n'ont pas été totalement substitués par les groupements $C_{18}H_{37}$, et qu'environ 30% de la surface est modifiée. L'encombrement stérique empêche la substitution complète des liaisons SiH. Néanmoins, si les couches sont suffisamment ordonnées, un taux de substitution de 50% est en principe réalisable (et d'ailleurs observé pour les chaînes les plus courtes, comme l'indique le paragraphe II-1-c). Dans le cas présent, la valeur significativement inférieure du taux de greffage est due vraisemblablement à la désorganisation des chaînes alkyles à cause de leur longueur.

Des expériences de modification ex-situ de la surface ont été réalisées en utilisant le même Grignard mais à basse température ($T = -18^{\circ}C$). La modification de la surface du silicium est réalisée ex-situ, en utilisant comme cellule un tube de Schlenk comportant un bouchon muni de deux traversées électriques étanches (pyrex/tungstène). Cette cellule permet de connecter le silicium et une contre électrode en platine, et peut être refroidie. Nous avons utilisé pour cela un bain thermostaté contenant entre 20 et 50% d'éthylène glycol, contrôlé par un système électronique qui permet un refroidissement jusqu'à $-20^{\circ}C$.

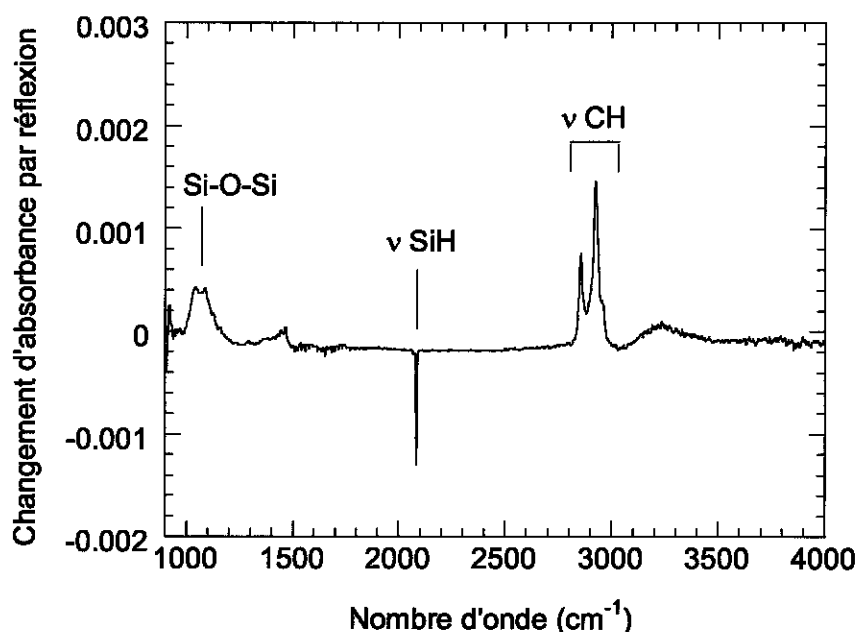


Figure III-8: Spectre IR obtenu par modification ex-situ dans le chlorure d'octadécylmagnésium (1 M) à température ambiante. La densité de courant appliquée est de $0,5 \text{ mA/cm}^2$, pendant 5 minutes.

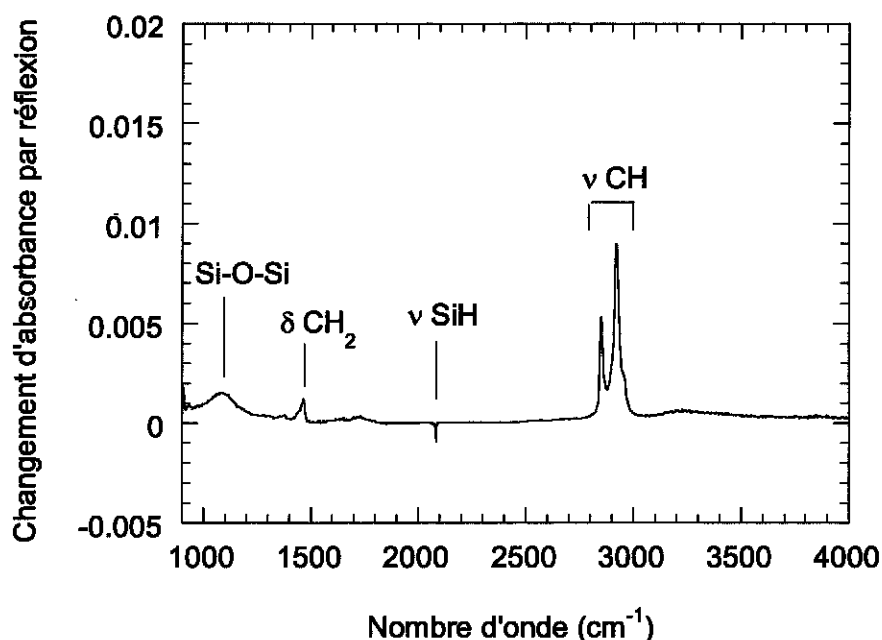


Figure III-9 : Modification Ex-situ à -18°C de la surface de SiH (111)
dans le chlorure d'octadécylmagnésium 0,5 M dans le THF
(0,5 mA/cm², pendant 5 mn).

Le spectre IR obtenu en polarisation p après modification à -18°C est représenté sur la figure III-9. Ce dernier montre la présence d'un pic νCH d'intensité beaucoup plus importante que sur la figure III-8. On peut donc penser que beaucoup plus de sites SiH ont été substitués par des groupements $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$. Un tel résultat pourrait se comprendre par un effet d'organisation : à température ambiante, la chaîne alkyle est trop longue pour lui permettre de s'aligner parallèlement à ses voisins. Les chaînes auraient tendance à se replier sur elles-mêmes en formant une pelote, ce qui empêcherait le greffage des sites voisins. Par contre, à basse température, la chaîne pourrait adopter une conformation plus allongée et se greffer en gênant moins les sites voisins. De tels effets d'organisation à basse température sont connus dans les couches auto assemblées de thiols sur or.¹⁶ A l'appui de cette hypothèse, on peut remarquer que le pic à 1460 cm^{-1} (déformation des CH_2) est plus étroit que celui observé dans le cas du greffage des groupements $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ à température ambiante. Ce rétrécissement pourrait être dû à l'organisation des chaînes de la couche greffée à basse température.

Tableau 8 : Comparaison entre les nombres de chaînes/cm² obtenus après greffage électrochimique de la surface SiH, à basse température et à température ambiante, pour les groupements alkyles C₁₀ et C₁₈.

Méthodes de modification	Abs _s	Abs _p	$N_{//}$ (10 ¹⁴ cm ⁻²)	N_{\perp} (10 ¹⁴ cm ⁻²)	$\frac{2N_{\perp}}{N_{//}}$	Position de ν_{CH_2} (cm ⁻¹)	Nombre de chaînes (10 ¹⁴ cm ⁻²)
C ₁₀ - T° ambiante électrochimique	8,90 10 ⁻⁴	9,39 10 ⁻⁴	17,8	5,19	0,58	2922,4	2,55
C ₁₀ - basse T° électrochimique	1,61 10 ⁻³	1,80 10 ⁻³	32,2	14,9	0,92	2921,8	5,23
C ₁₈ - T° ambiante électrochimique	1,43 10 ⁻³	1,61 10 ⁻³	28,6	12,4	0,86	2922,7	2,41
C ₁₈ - basse T° électrochimique	7,33 10 ⁻³	8,68 10 ⁻³	146	98,4	1,34	2921,9	14,3

Toutefois la valeur absolue du nombre de chaînes greffées par unité de surface montre qu'un autre phénomène se produit : Le calcul donne un taux de greffage de 1,43 10¹⁵ cm⁻² dans le cas de l'octadécène, ce qui excède la monocouche (voir tableau 8). Plus généralement, le nombre de chaînes greffées excède le nombre maximum de sites greffables compte tenu de l'encombrement stérique (50%) dans le cas du décène, et dépasse même le nombre de sites disponibles en surface (100%) dans le cas de l'octadécène. Il apparaît donc qu'à basse température, le greffage ne se limite pas à une monocouche. Des multicouches peu ordonnées (comme l'indiquent les valeurs de $\frac{2N_{\perp}}{N_{//}}$ et la fréquence du pic ν_{asCH_2}) ont tendance à se

former, soit par greffage sur les chaînes déjà greffées (abstraction d'un hydrogène d'un CH₂ et substitution), soit par incorporation de résidus d'électrolyse du Grignard dans la couche greffée à la surface. Vraisemblablement, de nouvelles espèces, par exemples des dimères R-R, viennent s'accrocher à la couche et résistent à l'action des solvants, ce qui entraîne un taux de greffage apparent plus grand.

On peut même penser que le taux de sites effectivement greffés à la surface du silicium demeure assez faible, et que certains sites de surface sont activés, mais non greffés en raison de l'encombrement stérique. L'existence de tels sites associée au caractère plus au moins poreux de la couche formée, très désorganisée, pourrait expliquer l'oxydation d'un nombre notable de sites en surface révélée par le pic à 1100 cm^{-1} dans les spectres infrarouge.

Les analyses de photoémission X des surfaces de silicium modifiées dans le chlorure d'octadécylmagnésium confirment la présence d'une couche organique plus importante à basse température, comme le montre le tableau 9. Lorsque le greffage se fait à basse température, on constate clairement que le pourcentage apparent de carbone en surface est plus important que lorsque l'opération est effectuée à température ambiante (car la couche organique, plus épaisse, "écran" plus efficacement le substrat). Nous observons également la présence d'oxygène dans les deux cas en quantité équivalente, et une présence de chlore en quantité légèrement plus importante dans le cas de la modification à basse température.

Tableau 9 : Valeurs des pourcentages atomiques obtenus par XPS, après modification de la surface SiH (111) en présence du chlorure d'octadécylmagnésium à température ambiante et à basse température.

	Si	C	O	Cl
chlorure d'octadécylmagnésium température ambiante	56,8%	34,5%	7%	1,38%
chlorure d'octadécylmagnésium basse température (T= -18°C)	35,3%	53,3%	7,25%	3,66%

On conclut donc que pour les longues chaînes alkyles ($n \geq 10$), le greffage électrochimique n'est pas très efficace à température ambiante à cause de l'encombrement stérique qui empêche la substitution complète des liaisons SiH. A basse température on observe une plus grande concentration d'espèces organiques, mais qui semble due à la codéposition de chaînes dans une couche organique désordonnée et non à un greffage proprement dit.

Chapitre IV

Greffage de radicaux non saturés – Formation de polymères

IV- GREFFAGE DE RADICAUX NON SATURÉS - FORMATION DE POLYMÈRES

IV-1- Introduction

A partir de l'étude entreprise, dans le chapitre II, sur l'alkylation par voie électrochimique des surfaces de silicium hydrogénées, nous avons cherché à transposer les résultats obtenus avec les réactifs de Grignard formés avec un radical alkyle au cas de radicaux insaturés. Les premiers essais ont démontré que contrairement au cas des alkyles, le greffage n'est pas toujours auto-limité à une monocouche. Par exemple, après traitement anodique dans le bromure de phénylmagnésium (dans le diéther), la surface hydrogénée du silicium (111) apparaît recouverte d'une couche visible à l'œil nu. Nous nous sommes donc attachés à caractériser les couches obtenues par diverses techniques (voir paragraphe I-B), et à comprendre le mécanisme intervenant dans leur formation.

Dans un premier temps, nous avons caractérisé la surface de silicium modifiée par ellipsométrie spectroscopique.

IV-2- Résultats

IV-2-a- Ellipsométrie

Nous avons modélisé les couches polymériques obtenues après modification de la surface SiH, en utilisant un indice optique de type semiconducteur amorphe afin de pouvoir ajuster les courbes et en tirer les épaisseurs. L'indice optique que nous avons utilisé dans notre cas est

$$\text{défini par sa partie réelle}^{1,2} : n(E) = n_{\infty} + \frac{B(E - \omega_j) + C}{(E - \omega_j)^2 + \Gamma_j^2} \quad (1)$$

$$\text{et sa partie imaginaire : } k(E) = \frac{f_j(E - \omega_g)^2}{(E - \omega_j)^2 + \Gamma_j^2}, E > \omega_g \quad (2)$$

$$k(E) = 0, E \leq \omega_g$$

$$\text{Où : } B = \frac{f_j}{\Gamma_j} (\Gamma_j^2 - (\omega_j - \omega_g)^2) \quad \text{et} \quad C = 2.f_j.\Gamma_j.(\omega_j - \omega_g)$$

Dans le cas des couches les plus épaisses, un modèle à deux couches a été utilisé. La couche externe consistait en un milieu effectif de porosité 50% (dont la fonction diélectrique est

calculée en utilisant l'approximation habituelle de Bruggeman,^{3,4} simulant la rugosité de la surface externe. Les figures IV-1 et IV-2 présentent, à titre d'illustration, les résultats obtenus sur un échantillon typique (modification à partir du bromure de 4-chlorophénylmagnésium, 0,5 mA/cm², 15 mn). La figure IV-1 présente l'indice complexe qui est défini par sa partie réelle n et sa partie imaginaire k , et la figure IV-2 représente l'ajustement des mesures. Les paramètres I_s et I_c sont définis par :

$$I_s = \sin(2\psi) \sin \Delta$$

$$I_c = \sin(2\psi) \cos \Delta$$

où ψ et Δ sont les paramètres ellipsométriques définis au paragraphe (I-B-3).

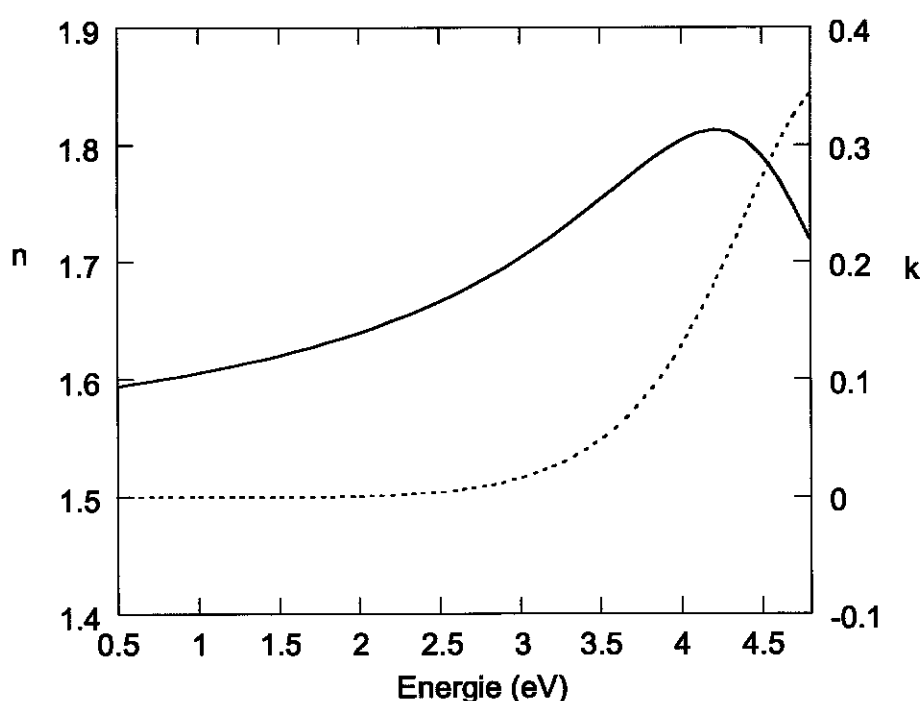


Figure IV-1 : Courbes représentant la partie réelle n (en trait plein) et la partie imaginaire k (en pointillé) de l'indice optique complexe modélisé en fonction de l'énergie suivant les formules (1) et (2). Les paramètres utilisés sont : $n_\infty = 1,514$; $\omega_g = 1,737$ eV ; $f_j = 0,04$; $\omega_j = 4,714$ eV ; $\Gamma_j = 1,039$ eV.

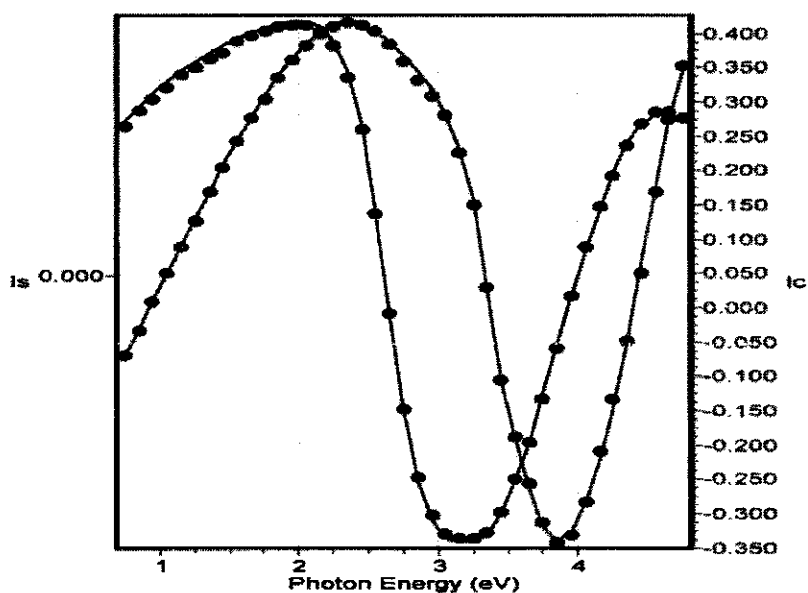


Figure IV-2 : Courbes représentant l'ajustement des grandeurs mesurées I_s et I_c en fonction de l'énergie.

Le tableau ci-dessous récapitule les résultats obtenus à partir de l'analyse des spectres d'ellipsométrie. Dans tous les cas présentés la densité de courant appliquée est égale à 0,5 mA/cm². On remarque que la couche formée avec le bromure de phénylmagnésium est plus épaisse dans le cas où le solvant utilisé est l'éther plutôt que le dichlorobenzène. Pour tous les polymères formés l'indice optique est essentiellement réel pour des énergies de photons en dessous de 3 eV. La couleur des couches est donc toujours une "couleur d'interférences".

Grignard utilisé	temps de polarisation	épaisseur de la couche polymérique	couleur de la couche polymérique
bromure de chlorophénylmagnésium dans l'éther	15 mn	875 Å	bleu-violet
bromure de phénylmagnésium dans l'éther	20 mn	1066 Å	bleu
bromure de phénylmagnésium dans le dichlorobenzène	20 mn	250 Å	léger brun
bromure de vinylmagnésium dans le THF	23 mn	600 Å	marron

Tableau représentant l'épaisseur de la couche polymérique obtenue en fonction du Grignard utilisé et du temps de polarisation appliqué. (densité de courant appliquée : $J = 0,5 \text{ mA/cm}^2$).

IV-2-b- IR ex-situ

Nous avons utilisé systématiquement la spectroscopie infrarouge pour obtenir une première caractérisation de la nature chimique des films formés. Dans cette partie, les résultats sont donnés successivement pour les films obtenus à partir de différents précurseurs.

IV-2-b-1- Modification par le bromure de phénylmagnésium

Dans ce premier cas, les spectres d'absorption infrarouge montrent la présence de liaisons νCH de type aromatique dans la région $3000\text{-}3100 \text{ cm}^{-1}$ (voir figure IV-3). Ces dernières sont la preuve que le film polymérique obtenu incorpore des unités monomères provenant des réactifs de Grignard. L'apparition d'un pic νSiH négatif permet de supposer raisonnablement que ce film est greffé sur la surface par des liaisons covalentes.

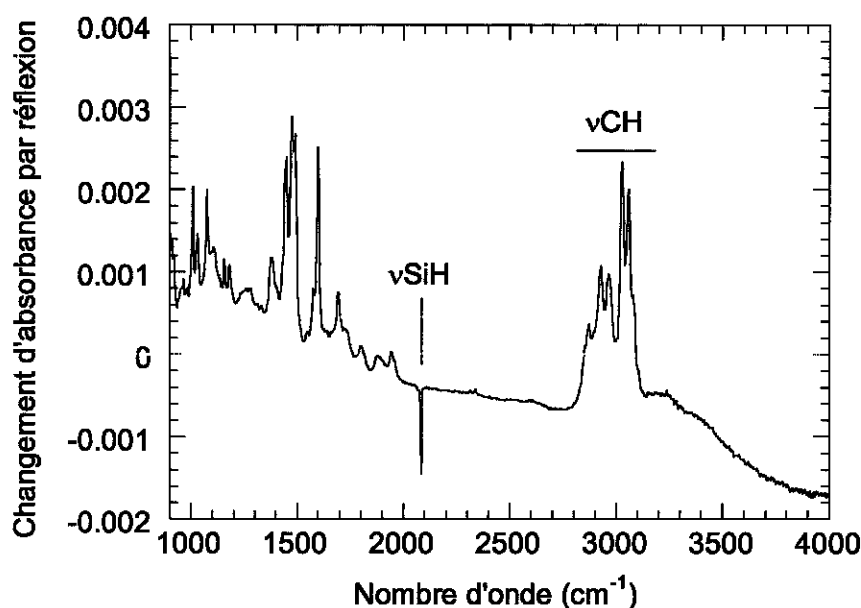


Figure IV-3: Spectre d'absorption de la surface de Si (111) modifiée dans le bromure de phénylmagnésium dans l'éther ($J = 0,5 \text{ mA/cm}^2$, pendant 5 mn).

Les spectres infrarouge montrent également une contribution importante de CH de type alkyle dans la région $2800\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$. Cette contribution est probablement due à l'incorporation de fragments de molécules du solvant dans le polymère. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons remplacé le solvant éther éthylique par le tétrahydrofurane, le toluène et le benzène. Ce remplacement de solvant s'effectue en ajoutant au Grignard de départ, initialement dans l'éther, le solvant désigné. On reconcentre ensuite la solution en évaporant les solvants sous vide à l'aide d'une pompe à palettes. On répète cette opération deux fois pour obtenir une bonne substitution. Cette opération de substitution de solvant doit être faite de cette manière, puisqu'on ne peut pas sécher complètement le Grignard puis rajouter le solvant choisi, car le Grignard est peu stable en l'absence du solvant.

La spectroscopie infrarouge des surfaces modifiées dans ces solvants montre que les CH de type alkyle sont plus intenses quand on utilise le tétrahydrofurane et surtout le toluène, mais que leur intensité diminue nettement dans le cas du benzène ou du 1,2-dichlorobenzène (toluène > tétrahydrofurane > diéthyléther > benzène). L'utilisation de benzène ou de 1,2-dichlorobenzène permet donc d'obtenir des couches de plus grande pureté.

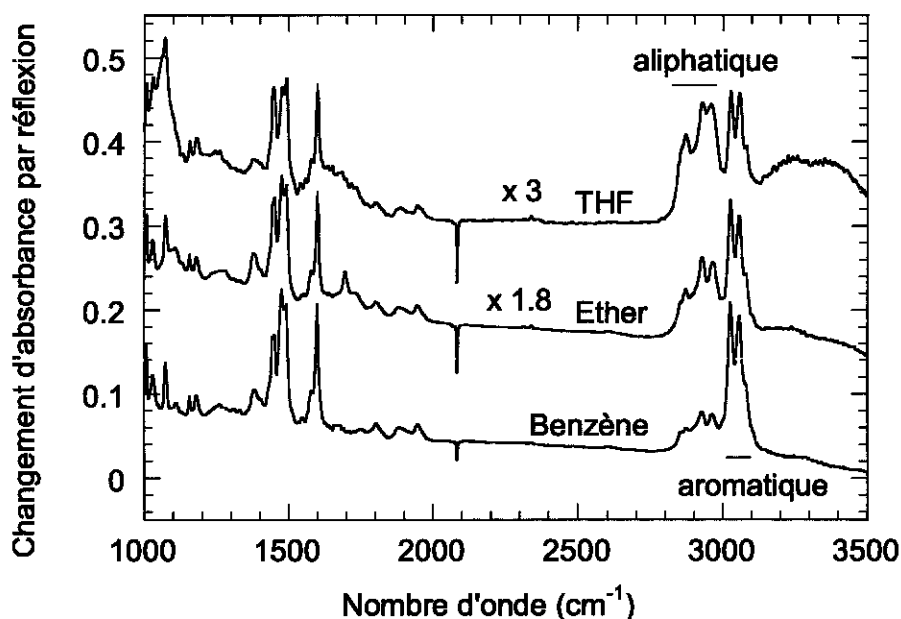


Figure IV-4 : Spectres IR de la surface de Si (111) obtenue par traitement anodique dans le bromure de phénylmagnésium ($J = 0,5 \text{ mA/cm}^2$, pendant 5 mn).

Dans la région d'absorption des modes νCH , on obtient exactement le même spectre infrarouge si on utilise le benzène ou le dichlorobenzène. On a préféré travailler avec le dichlorobenzène car il possède un point d'ébullition plus élevé ce qui le rend moins volatil et donc moins dangereux.

IV-2-b-2- Modification par le bromure de 4-chlorophénylmagnésium

La modification de la surface du silicium hydrogénée (111) en présence du bromure de 4-chlorophénylmagnésium a montré que ce dernier mène aussi à la formation d'une couche polymérique. Cette dernière croît en épaisseur lorsqu'on prolonge le traitement anodique ou lorsqu'on augmente la densité de courant. Les spectres d'absorption IR indiquent que l'épaisseur du polymère formé est proportionnelle à la charge Faradique passée durant le traitement anodique.

Comme dans le cas précédent le polymère présente des vibrations νCH dans la région de 2800 à 3000 cm^{-1} . De la même façon, on note aussi la disparition de la liaison SiH. Les bandes observées sont assez semblables au cas précédent, à ceci près que les intensités relatives apparaissent différentes, et qu'un nouveau pic assez intense apparaît vers 1095 cm^{-1} . Ce pic,

étroit, est clairement différent d'un pic SiO qui révélerait une trace d'oxyde. Il est associé au polymère.

Ici encore, la contribution des CH aliphatiques dans le polymère est moins importante quand on remplace le solvant éther par le dichlorobenzène, comme le montre la figure IV-5.

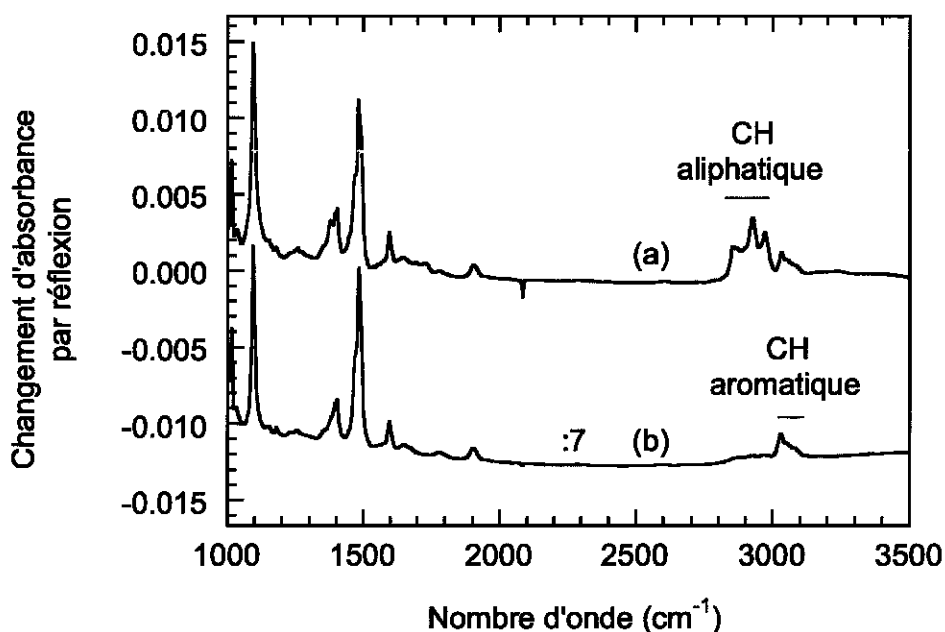


Figure IV-5 : Spectres IR de la surface Si (111) après traitement anodique dans le bromure de 4-chlorophénylmagnésium ($J= 0,5 \text{ mA/cm}^2$, pendant 5 mn).
(a) : dans l'éther
(b) : dans le dichlorobenzène

IV-2-b-3- Modification à partir du bromure de vinylmagnésium

Dans le cas de la modification de la surface du silicium par traitement anodique dans le bromure de vinylmagnésium (dans le tétrahydrofurane), les spectres infrarouge permettent là encore de caractériser la couche de polymère formée (voir figure IV-6). On observe la présence de vibrations νCH à 2853 cm^{-1} et 2924 cm^{-1} ainsi que de vibrations δCH de type alcane à 1450 cm^{-1} .

La présence de doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$ issues des groupes vinyles est attestée par la bande $\nu\text{C}=\text{C}$ vers 1600 cm^{-1} et la bande νCH de type alcène à 3073 cm^{-1} . Cependant, les νCH sont plutôt larges d'après la figure IV-6 et sont dominés par la contribution des CH de type alcane.

Ces derniers pourraient provenir de l'arrachement d'un proton du solvant (THF) par les radicaux formés lors de la décomposition du Grignard pour former une chaîne saturée $(CH_2-CH_2)_n$. En effet, aucun signe d'incorporation du solvant n'est observé puisqu'on ne retrouve pas la présence de la vibration C-O-C vers 1120 cm^{-1} dans le spectre d'absorption IR.

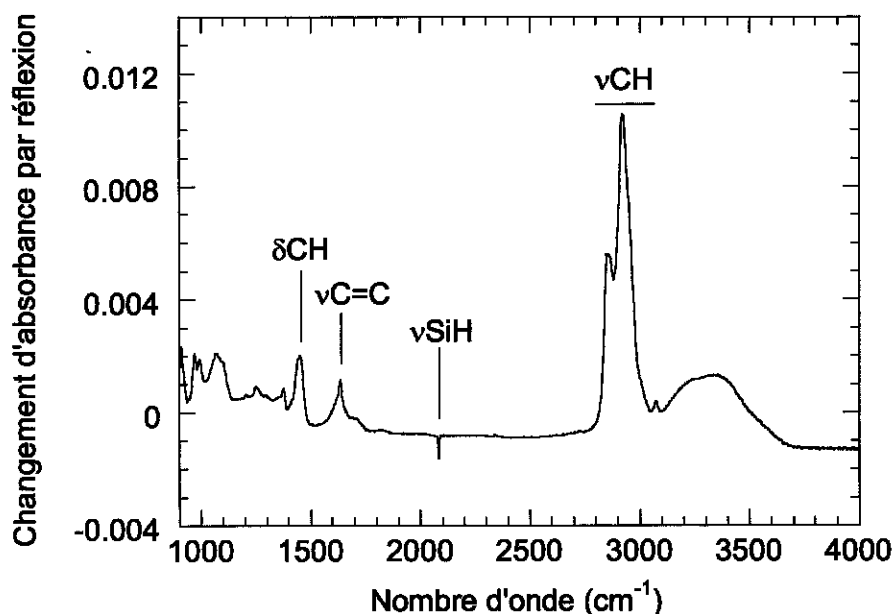


Figure IV-6 : Spectre d'absorption de la surface de Si (111) modifiée dans le bromure de vinylmagnésium ($0,5\text{mA/cm}^2$, pendant 5 mn), dans le tétrahydrofuranne.

Pour confirmer que les espèces CH de type alcane sont bien issues de la transformation du groupement organique apporté par le Grignard, et non pas des fragments de molécules de solvant, nous avons remplacé le solvant tétrahydrofuranne par le dichlorobenzène. Les spectres d'absorption IR de la surface du silicium montrent, après traitement anodique, que les CH de type alcane sont aussi importants dans le dichlorobenzène que dans le tétrahydrofuranne (voir figure IV-7), ce qui confirme l'hypothèse qu'une grande partie des doubles liaisons C=C des radicaux vinyles sont brisées au cours de la réaction.

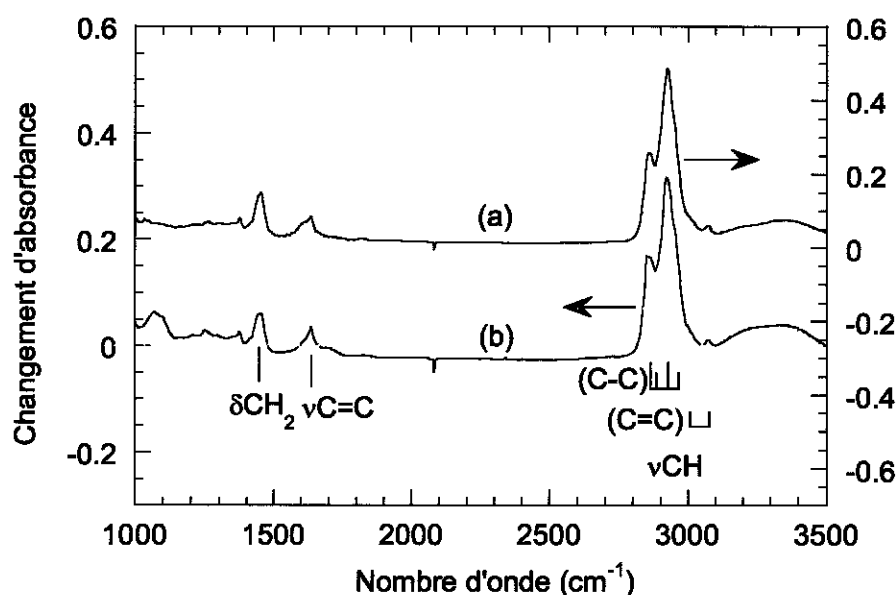


Figure IV-7 : Spectres d'absorption de la surface de Si (111) modifiée dans le bromure de vinylmagnésium (0,5mA/cm², pendant 5 mn)
 (a) : dans le tétrahydrofurane
 (b) : dans le dichlorobenzène

IV-2-b-4- Modification à partir du bromure d'éthynylmagnésium et du chlorure d'éthynylmagnésium

La couche polymérique formée dans le bromure d'éthynylmagnésium s'avère peu épaisse. Ceci rend difficile la caractérisation de la couche formée, notamment la détection d'éventuelles triples liaisons ($\nu\text{C}\equiv\text{C}$). Nous avons constaté que la modification de la surface de SiH dans le chlorure d'éthynylmagnésium est plus rapide et efficace que dans le bromure d'éthynylmagnésium. Nous avons donc approfondi notre étude ex-situ de la modification de la surface de silicium dans le chlorure d'éthynylmagnésium en appliquant une grande densité de courant (de l'ordre de 1,5 mA/cm²) pendant des temps plus longs. La présence de la couche formée est alors visible à l'œil (on arrive à former une couche bleue). La figure IV-8 présente les spectres d'absorption IR obtenus pour la modification de la surface SiH (111) dans le chlorure d'éthynylmagnésium. On distingue clairement la présence des vibrations $\nu\text{C}=\text{C}$ à 1630 cm⁻¹. On observe également la présence du pic à 3289 cm⁻¹ caractérisant la liaison

H-C≡C. On retrouve la présence d'un pic dans la région 2800-3000 cm^{-1} caractérisant les CH aliphatiques ainsi que la vibration de la liaison $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ à 2100 cm^{-1} . La présence d'un pic à 1050 cm^{-1} indique que la surface du silicium est légèrement oxydée. L'ancrage du polymère est indiqué par la disparition des liaisons SiH.

Comme dans le cas des couches formées à partir d'un précurseur vinyle, l'analyse des vibrations CH montre donc que le degré de saturation des liaisons carbone-carbone peut changer au cours de la réaction (en plus des CH éthyliques à 3300 cm^{-1} , on détecte des CH vinyliques à 3050 cm^{-1} , et des CH de type alcane dans la région 2800-3000 cm^{-1}). Ceci est confirmé par la détection directe des vibrations C=C et C≡C.

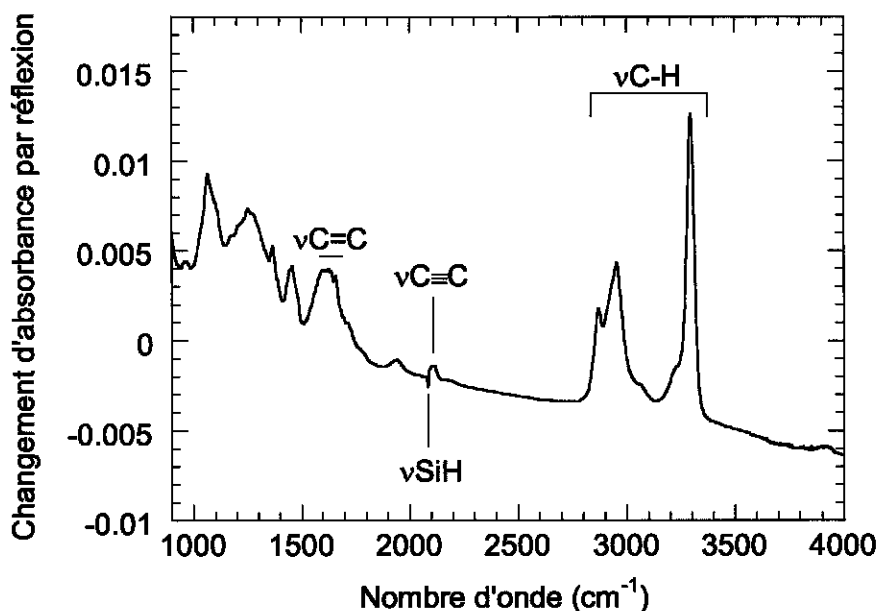


Figure IV-8 : Spectre d'absorption IR de la surface de SiH (111)
modifiée dans le chlorure d'éthynylmagnésium
($J=1,5 \text{ mA/cm}^2$, pendant 1000 s).

IV-2-c- IR in-situ

IV-2-c-1- IR in-situ sur la surface SiH(111) modifiée par le bromure de phénylmagnésium

La modification in-situ de la surface de silicium (111) atomiquement plane en présence du bromure de phénylmagnésium (dans le diéthyléther) met en évidence la modification de la surface par la disparition des liaisons SiH et l'apparition de vibrations ν CH dans la région 2800-3000 cm^{-1} . Des vibrations du noyau benzénique sont apparentes dans la région 1400-1600 cm^{-1} . La figure IV-9 présente une série de spectres IR in-situ pendant la réaction électrochimique de modification de la surface de SiH dans le bromure de phénylmagnésium.

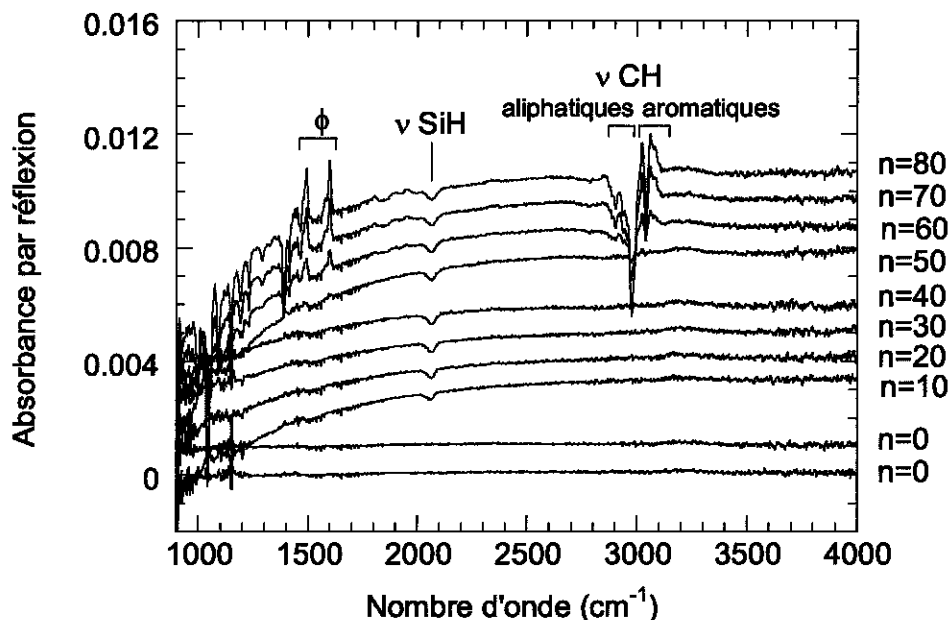


Figure IV-9 : spectres IR in-situ pendant la réaction électrochimique de modification de la surface de SiH dans le bromure de phénylmagnésium dans l'éther. ($J = 100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $\Delta t_0 = 0,1 \text{ s}$, $\alpha = 1,05$). Pour chaque spectre, le nombre n d'impulsions de courant délivrées avant l'enregistrement du spectre est indiqué sur la droite.

La figure IV-10 illustre une observation in-situ de la croissance de l'intensité de la raie spectrale à 1600 cm^{-1} due au polymère obtenu à partir du bromure de phénylmagnésium dans l'éther en fonction de la charge Faradique cumulée.

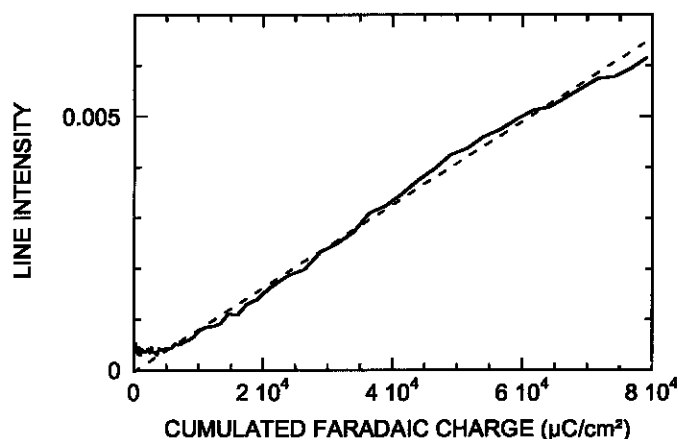


Figure IV-10 : Croissance de l'intensité de la raie spectrale à 1600 cm^{-1} caractéristique du polymère formé à partir du bromure de phénylmagnésium.

Nous constatons que l'épaisseur de la couche polymérique croît linéairement en fonction de la charge Faradique Q .

IV-2-c- 2- IR in-situ sur la surface SiH(111) modifiée par le bromure d'éthynylmagnésium

La modification de la surface de silicium (111) atomiquement plane en présence du bromure d'éthynylmagnésium a été étudiée par spectroscopie IR in-situ (voir figure IV-11). Contrairement à ce qui est observé ex-situ, la vibration $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ apparaît à 2040 cm^{-1} , à une énergie inférieure à celle de la vibration SiH vers 2080 cm^{-1} . Ce décalage est en partie un artefact du fait que le signal de la figure IV-11 est la différence entre deux grands signaux de signe opposé. Toutefois, un abaissement d'énergie de $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ peut résulter de l'interaction avec le solvant. Ce comportement peut aussi provenir d'une différence entre les groupements $\text{C}\equiv\text{C}$ de la première couche, liés au silicium, et ceux présents dans la masse du polymère. L'analyse quantitative des données infrarouge est difficile car la vibration des triples liaisons $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ est proche celle des νSiH . Toutefois, il apparaît clairement sur la figure IV-11 que la disparition des SiH et l'apparition des liaisons $-\text{C}\equiv\text{CH}$ sont simultanées, ce qui est une indication forte du greffage covalent des groupes $\text{C}\equiv\text{C}$ sur la surface. La densité de charge caractéristique Q_0 est de l'ordre de 1 mC/cm^2 . La cinétique est donc plus lente que dans le cas de groupements

alkyles. Cette moindre efficacité est probablement liée à une génération moins efficace des radicaux de $^{\bullet}\text{C}_2\text{H}$ lors de la décomposition anodique du réactif de Grignard. La génération de radicaux halogènes est favorisée, comparée à celle des radicaux éthylnes pour lesquels l'énergie de la liaison CH est plus élevée⁵ (128 Kcal/mol).

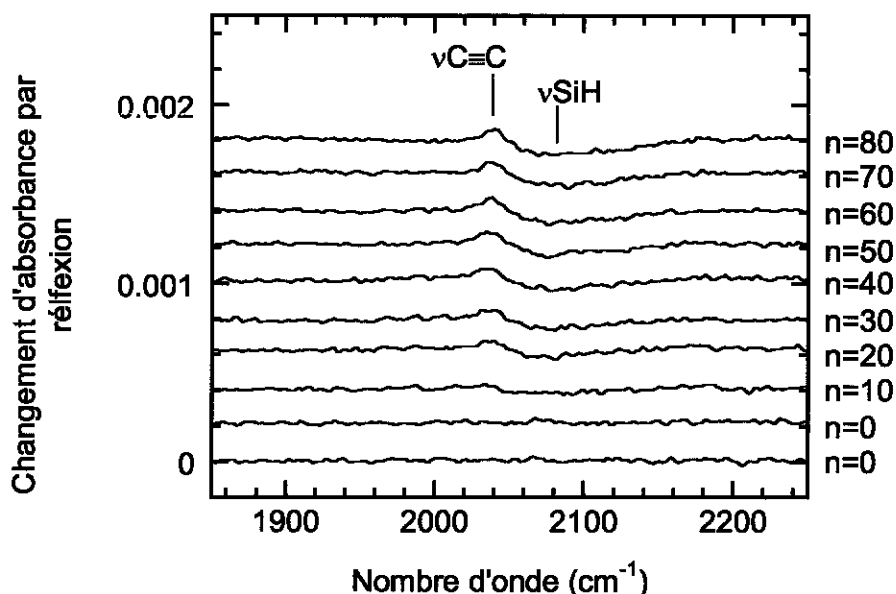


Figure IV-11 : Spectres IR in-situ pendant la réaction électrochimique de modification de la surface de SiH rugueuse dans le bromure d'éthynylmagnésium dans le tétrahydrofurane ($J = 100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $\Delta t_0 = 0,1 \text{ s}$, $\alpha = 1,05$). Pour chaque spectre, le nombre n d'impulsions de courant délivrées avant l'enregistrement du spectre est indiqué sur la droite.

IV-2-d- Photoémission X

Les analyses de photoémission X nous permettent de suivre l'évolution de la composition chimique de la surface du silicium hydrogénée SiH (111) après modification électrochimique (voir paragraphe I-B-2). Pour cela, nous avons entrepris des mesures XPS sur des surfaces de silicium modifiées en présence de différents réactifs de Grignard menant à la formation de polymères.

IV-2-d-1- Modification à partir du bromure de phénylmagnésium

La figure IV-12 présente le spectre XPS d'ensemble ("survey") d'une surface de Si initialement hydrogénée et modifiée en présence de bromure de phénylmagnésium. La couche

de polymère étant relativement épaisse, on devine à peine le signal du silicium Si2p à 99,6 eV. Le carbone est repéré par son pic à 284 eV. On observe également le pic de l'oxygène O1s à 532 eV. Des pics supplémentaires de Mg2p et de Br3d, dus à la présence d'une très faible quantité de magnésium et de brome, sont parfois retrouvés à la surface du silicium. Globalement, ces observations mettent en évidence la formation d'une couche polymérique assez épaisse à la surface du silicium avec une faible contamination d'oxygène.

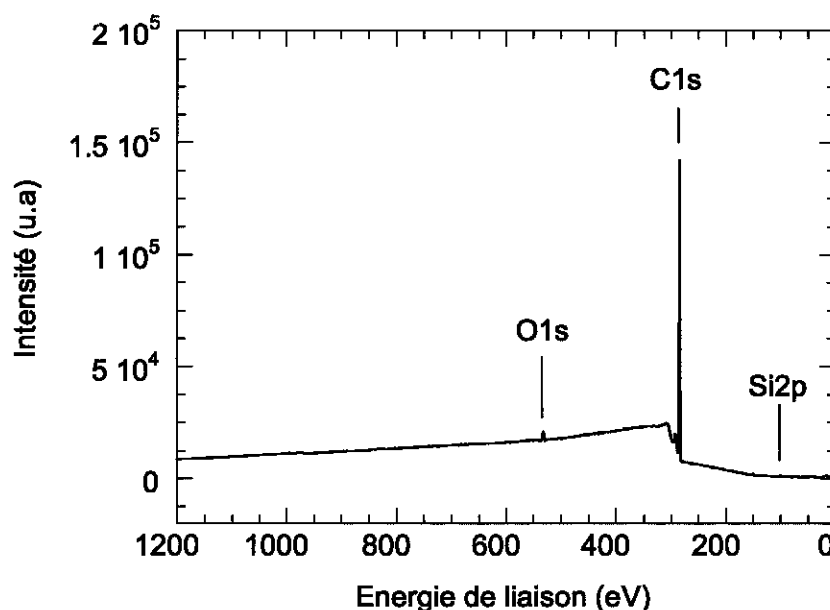


Figure IV-12 : Survey XPS d'une surface de SiH(111) modifiée en présence de bromure de phénylmagnésium ($J= 0,5 \text{ mA/cm}^2$ pendant 300 s).

L'enregistrement en haute résolution du spectre C1s montre que le pic principal à 284,9 eV ne contient essentiellement qu'une composante (voir figure IV-13). On note la présence d'un satellite $\pi-\pi^*$ centré à 291,4 eV qui contribue pour 7,5% à l'intensité du spectre. Le tableau IV-1 récapitule les pourcentages atomiques des éléments qui sont contenus dans le film polymérique, en tenant compte des sensibilités de chaque raie. La contribution du silicium n'est pas due à la présence de cet élément dans le polymère, mais au substrat.

Tableau IV-1 : Valeurs des pourcentages atomiques obtenus pour les éléments existant dans le film polymérique, formé après modification de la surface SiH (111) en présence de bromure de phénylmagnésium (dans l'éther), $J = 0,5 \text{ mA/cm}^2$ pendant 300 s .

	Si	C	O	Cl	Br
bromure de phénylmagnésium dans l'éther	0,63%	95%	2,6%	/	non détecté

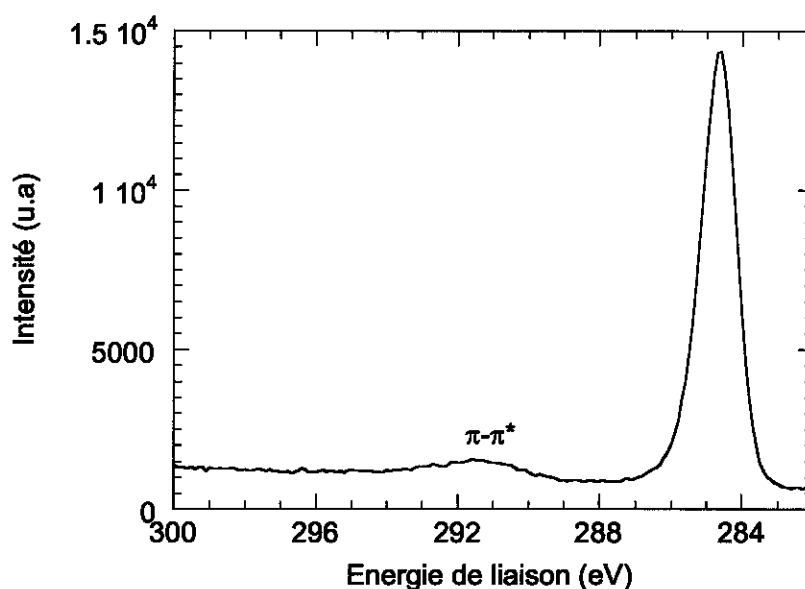


Figure IV-13 : Spectre C1s du polymère obtenu à partir du bromure de phénylmagnésium dans l'éther.

Afin de préciser la composition élémentaire du polymère et les effets d'incorporation de résidus de solvant dans la couche polymérique, nous avons entrepris des mesures XPS sur des surfaces modifiées en présence de bromure de phénylmagnésium dans divers solvants. Pour cela, nous avons procédé de la même façon que celle décrite au paragraphe (IV-2-b-1). Nous avons remplacé le solvant éther par le tétrahydrofurane et par le benzène. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV-2.

Tableau IV-2 : Valeurs des pourcentages atomiques obtenus pour la modification de la surface de silicium hydrogénée en présence du bromure de phénylmagnésium en fonction des trois solvants utilisés : éther, tétrahydrofurane (THF) et benzène ($J=0,5 \text{ mA/cm}^2$ pendant 300 s).

	Si	C	O	Cl	Br
bromure de phénylmagnésium dans l'éther	0,63%	95%	2,6%	/	non détecté
bromure de phénylmagnésium dans le THF	19%	72%	8%	/	0,43%
bromure de phénylmagnésium dans le benzène	1,9%	88%	8%	/	0,5%

Ces mesures se sont finalement avérées un peu décevantes. Elles montrent clairement que lorsqu'on utilise le THF, l'épaisseur du polymère obtenu est beaucoup plus faible (le pic Si du substrat est beaucoup plus intense). Ce résultat est cohérent avec les mesures IR et peut être raisonnablement attribué à une recombinaison accrue des radicaux générés électrochimiquement dans le THF par rapport aux autres solvants. Mais l'analyse de l'intensité du pic O1s ne permet pas d'attribuer cette contribution aux résidus de solvants. Si tel avait été le cas, on aurait dû trouver une intensité minimum dans le benzène. L'oxygène détecté par XPS semble donc provenir d'une contamination et non du processus réactionnel lui-même.

IV-2-d-2- Modification à partir du bromure de 4-chlorophénylmagnésium

Lorsque la surface de silicium hydrogénée est modifiée en présence de bromure de 4-chlorophénylmagnésium (dans l'éther), les spectres d'ensemble XPS sont assez semblables à ceux obtenus dans le cas précédent, avec en plus une contribution due au chlore à 270 eV. En appliquant une densité de courant de $0,5 \text{ mA/cm}^2$ pendant 100 s, on forme une couche assez épaisse et en augmentant la durée du traitement anodique, la quantité de carbone augmente et on n'arrive presque plus à voir le silicium (voir tableau IV-3). L'analyse des

spectres XPS confirme l'absence d'oxyde et la présence de carbone à 286,1 eV. On retrouve la présence d'une faible quantité de brome, repéré par le pic Br3d à 70 eV, et d'oxygène repéré à 533 eV (dû à une contamination). De très faibles quantités de fluor ont été également détectées par la présence du pic F1s à 686 eV. Le fluor provient soit de la préparation de la surface hydrogénée soit du rinçage de l'échantillon avec CF₃COOH. Le tableau IV-3 récapitule les pourcentages atomiques de chaque élément obtenus durant cette modification, dans le cas de la formation d'une couche polymérique mince et dans le cas d'une couche plus épaisse.

Tableau IV-3 : Valeurs des pourcentages atomiques obtenus pour les éléments existant dans le film polymérique formé après modification de la surface SiH (111) dans le bromure de chlorophénylmagnésium, en fonction du temps de polarisation.

	Si	C	O	Cl	Br
bromure de chlorophénylmagnésium 0,5 mA/cm ² , 100 s	6,12%	79,2%	3,41%	8,8%	0,2%
bromure de chlorophénylmagnésium 0,5 mA/cm ² , 300 s	2,45%	83,7%	3,3%	8,1%	0,12%

En haute résolution le pic principal du carbone à 286,1 eV apparaît asymétrique et présente un épaulement à 288 eV. La figure IV-14 montre un tel spectre obtenu sur couche épaisse (0,5 mA/cm² pendant 1000 s). L'épaulement est attribué aux atomes de carbone liés au chlore. Par ailleurs, comme dans le cas précédent, on note la présence d'un satellite $\pi-\pi^*$ à 292,8 eV. Lorsque les couches sont minces, l'intensité du satellite $\pi-\pi^*$ est faible, et dans certains cas sa présence devient difficile à déceler.

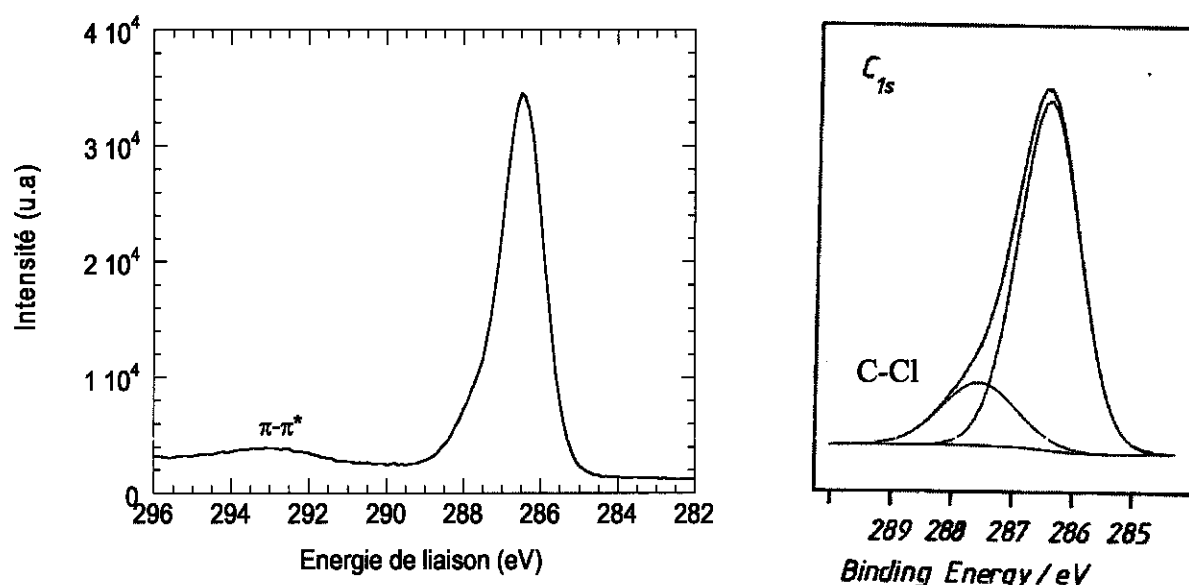


Figure IV-14 : Spectre XPS du carbone (C_{1s}) obtenu après modification de la surface de SiH (111) en présence de bromure de chlorophénylmagnésium (dans l'éther). Noter l'épaulement vers 288 eV, attribuable aux atomes de carbone substitués par un chlore. $J=0,5 \text{ mA/cm}^2$, pendant 1000 s.

IV-2-d-3- Modification à partir du bromure de vinylmagnésium

L'analyse XPS de la surface modifiée en présence de bromure de vinylmagnésium permet d'évaluer là encore les intensités des pics du carbone, de l'oxygène et du silicium. Le spectre d'ensemble contient la contribution de ces trois éléments, et celle de l'halogène présent dans le réactif de Grignard utilisé. En effet, lorsqu'on change cet halogène (bromure par chlorure), on retrouve dans le spectre le pic correspondant. Ceci suggère que l'halogène joue un rôle durant le processus de polymérisation ou de greffage, comme cela a été observé pour les résultats obtenus dans la partie II. Les tableaux IV-4 et IV-5 récapitulent ces résultats exprimés en termes des pourcentages atomiques obtenus dans chaque cas suivant les conditions expérimentales utilisées.

Tableau IV-4 : Valeurs des pourcentages atomiques obtenus pour les éléments existant dans le film polymérique formé après modification de la surface SiH (111) dans le chlorure de vinylmagnésium, en fonction du temps de polarisation.

	Si	C	O	Br	Cl
chlorure de vinylmagnésium 0,5 mA/cm ² , 300 s	66%	24,62%	3,09%	0,4%	1,87%
chlorure de vinylmagnésium 0,5 mA/cm ² , 1000 s	10,86%	78,08%	4,64%	0,37%	2,07%

Tableau IV-5 : Valeurs des pourcentages atomiques obtenus pour les éléments existant dans le film polymérique formé après modification de la surface SiH (111) dans le bromure de vinylmagnésium, en fonction du temps de polarisation.

	Si	C	O	Br	Cl
bromure de vinylmagnésium 0,5 mA/cm ² , 300 s	64,4%	29,7%	4,38%	0,29%	/
bromure de vinylmagnésium 0,5 mA/cm ² , 1000 s	0,36%	90%	3,9%	1,07%	/

Les tableaux IV-4 et IV-5 suggèrent que le polymère formé à partir du bromure de vinylmagnésium est sensiblement plus épais que celui formé à partir du chlorure de vinylmagnésium. Cette tendance apparaît nettement pour les films obtenus à partir d'un traitement anodique prolongé (0,5 mA/cm², 1000s), mais plus du tout pour un traitement moins long (0,5 mA/cm², 300s). Il est donc finalement difficile de conclure sur ce point dans

le cas présent. Dans le polymère formé à partir du chlorure de vinylmagnésium, on constate aussi la présence d'une faible quantité de brome qui peut provenir de l'organomagnésien acheté chez Aldrich ou d'une contamination de la cellule.

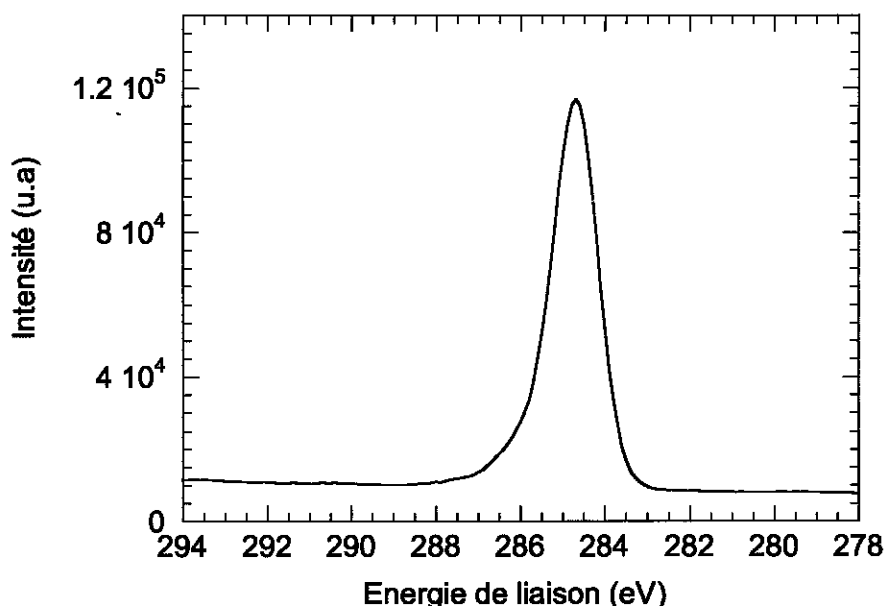


Figure IV-15 : Spectre XPS du carbone (C1s) greffé sur une surface de SiH (111) avec le bromure de vinylmagnésium dans le tétrahydrofuranne (0,5 mA/cm², 300 s).

Pour tester l'homogénéité de la composition du polymère, et en particulier la répartition de l'halogène et de l'oxygène, nous avons fait des expériences de profilométrie par photoémission X. La surface de l'échantillon est abrasée dans des conditions douces par un faisceau d'ions Ar⁺, et des spectres XPS sont enregistrés après chaque étape d'abrasion.

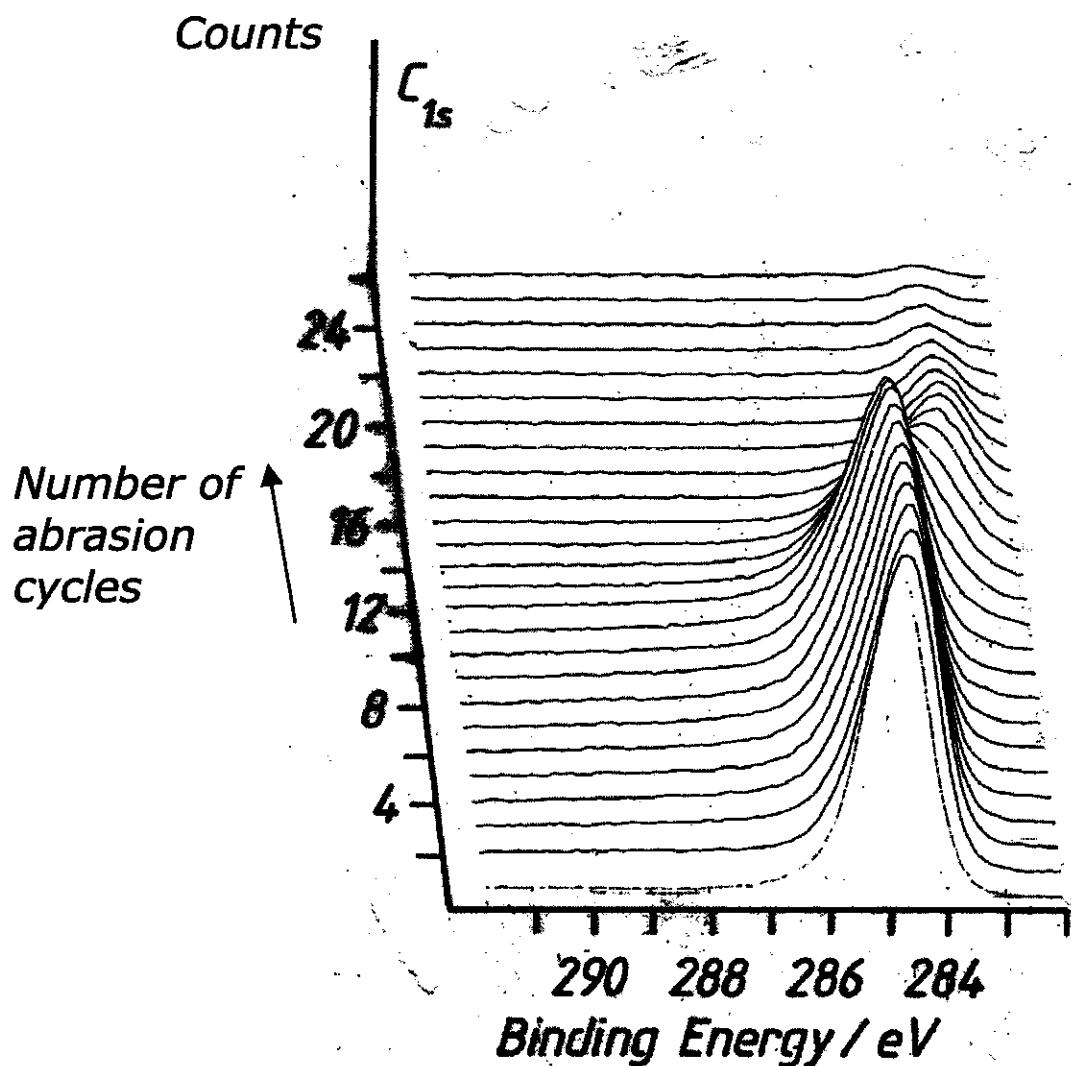


Figure IV-16 : Profil XPS du carbone (C1s) sur une surface de SiH (111) modifiée en présence du bromure de vinylmagnésium (dans le THF) durant une abrasion ionique de l'échantillon.

La figure IV-16 présente les profils XPS obtenus pour le pic C1s enregistré à haute résolution. On voit que le carbone est distribué de façon homogène sur toute l'épaisseur du polymère. Les dernières étapes correspondent à une couche presque totalement décapée et donnent un aperçu de l'interface polymère/silicium. Comme on pouvait le prévoir, l'intensité du pic C1s diminue brutalement à l'interface et finit par s'annuler lorsqu'on pénètre dans le silicium.

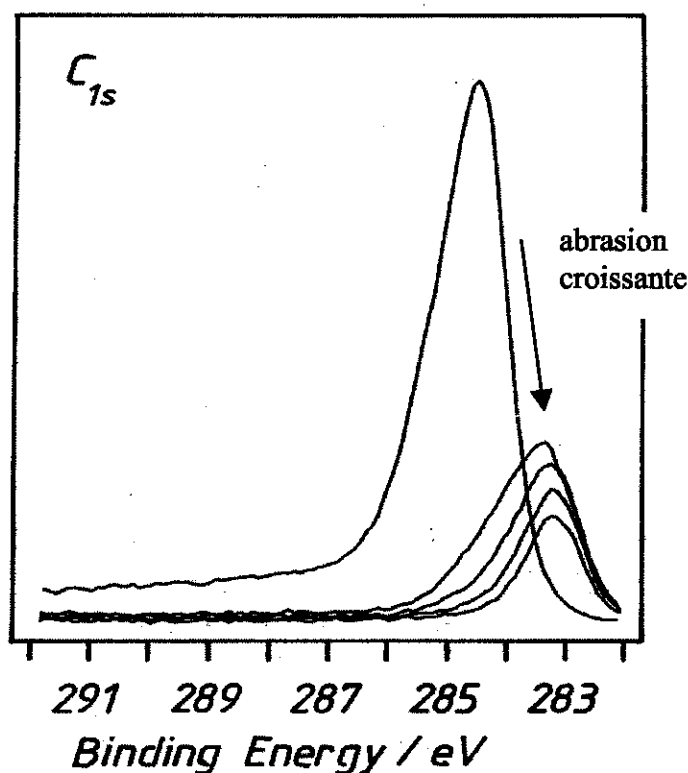


Figure IV-17 : Spectres extraits du profil XPS du C1s
de la figure précédente (IV-15)

La figure IV-17 montre le spectre du C1s observé respectivement après les 10 ième, 17 ième, 18 ième, 19 ième et 20 ième abrasion. En parallèle avec la diminution d'intensité du signal, nous constatons un déplacement du pic du C1s de 284,7 eV à 283 eV. Cette contribution à basse énergie, déjà rencontrée dans les spectres des couches alkyles greffées (voir paragraphe II-1-b), est caractéristique des atomes de carbone liés à un atome de silicium. On a donc là une preuve directe de la liaison covalente entre polymère et substrat.

Les spectres du profil XPS montrent aussi la présence du brome sous une forme bien structurée dans la couche polymérique. Ce dernier est réparti sur toute la couche de façon homogène. Il provient du réactif de Grignard utilisé. Comme on l'observe sur la figure IV-18, la concentration du brome augmente quelque peu lorsqu'on arrive à l'interface.

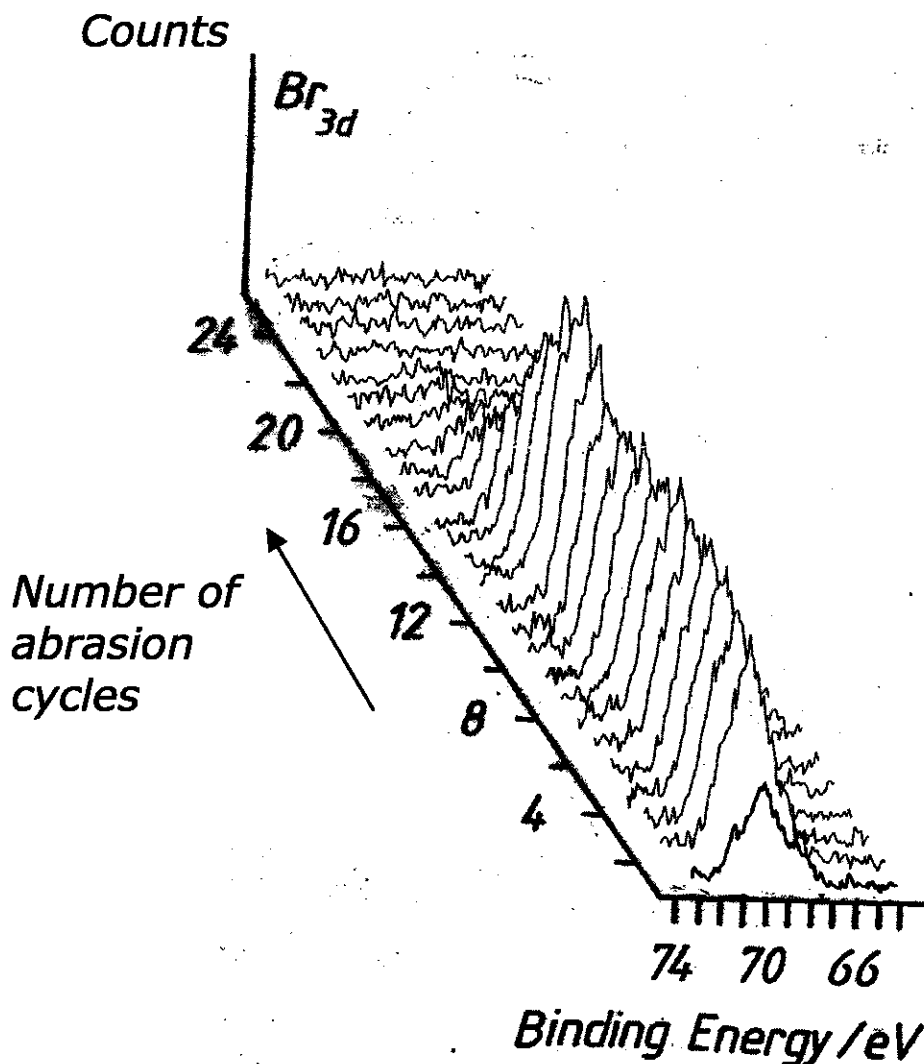


Figure IV-18 : Profil XPS du brome (Br_{3d}) sur une surface de SiH (111)
modifiée en présence du bromure de vinylmagnésium
(dans le THF) durant une abrasion ionique de l'échantillon.

Le pic XPS du silicium Si_{2p} demeure d'une intensité très faible durant la majeure partie de l'abrasion, ce qui montre que la couche abrasée est suffisamment épaisse pour masquer le substrat. En arrivant au niveau de l'interface polymère/silicium, on voit apparaître nettement le spectre du silicium. Ce dernier a toutefois une forme élargie du côté haute énergie avec un épaulement bien structuré. Cette forme de raie est probablement due à la présence d'oxyde. En poursuivant l'abrasion au-delà de l'interface, le pic retrouve sa forme standard (voir figure IV- 19).

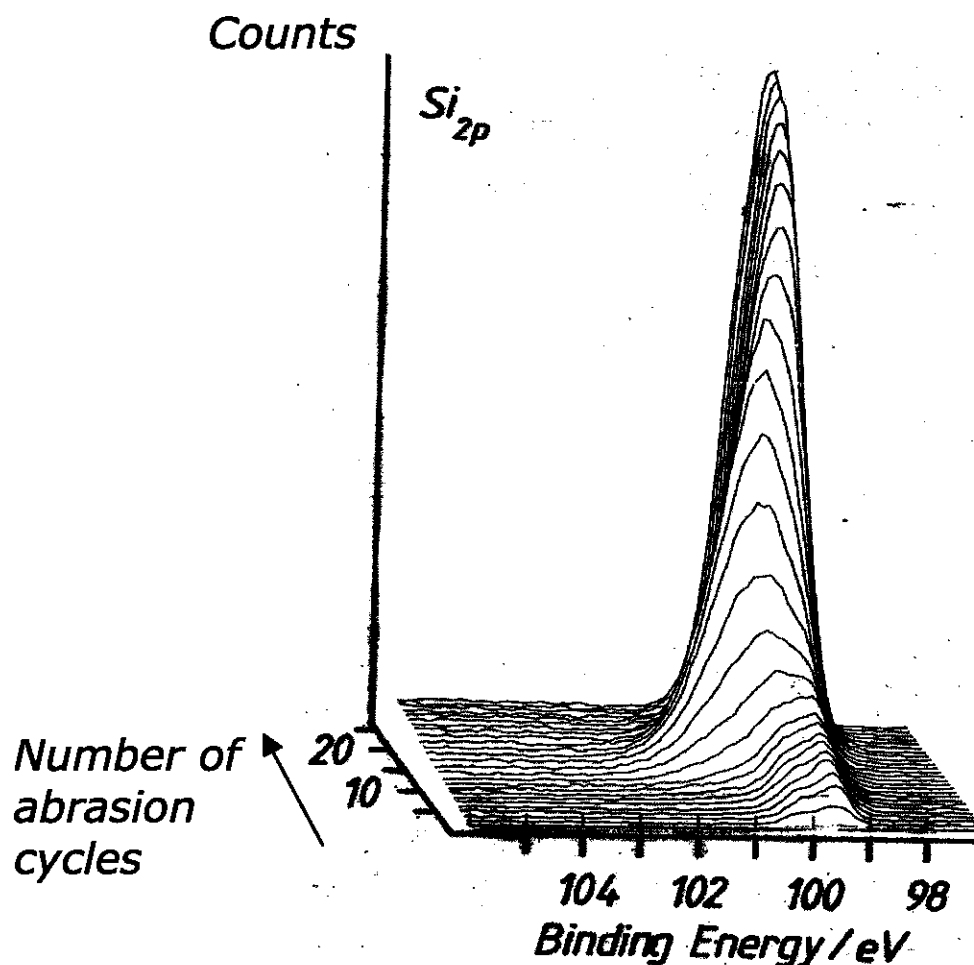


Figure IV-19 : Profil XPS du silicium (Si_{2p}) pour une surface de SiH (111) modifiée en présence du bromure de vinylmagnésium (dans le THF) durant une abrasion ionique de l'échantillon.

Le dernier élément restant et qui semble important est la présence d'oxygène dans le film polymérique. Les profils d'abrasion présentés sur la figure IV-20 illustrent sa présence par le pic correspondant obtenu à 532,2 eV. Ce dernier est intense au départ, mais n'est plus apparent dans la masse du polymère; par contre on retrouve ce pic à l'interface silicium/polymère.

Par conséquent, l'oxygène détecté lors des mesures XPS habituelles s'avère effectivement être principalement un contaminant de la surface, mais n'est pas présent dans la masse. Il n'y a donc pas, par exemple, incorporation de fragments oxygénés de molécules de solvants

(THF). En revanche, il est effectivement présent à l'interface où le silicium s'avère légèrement oxydé.

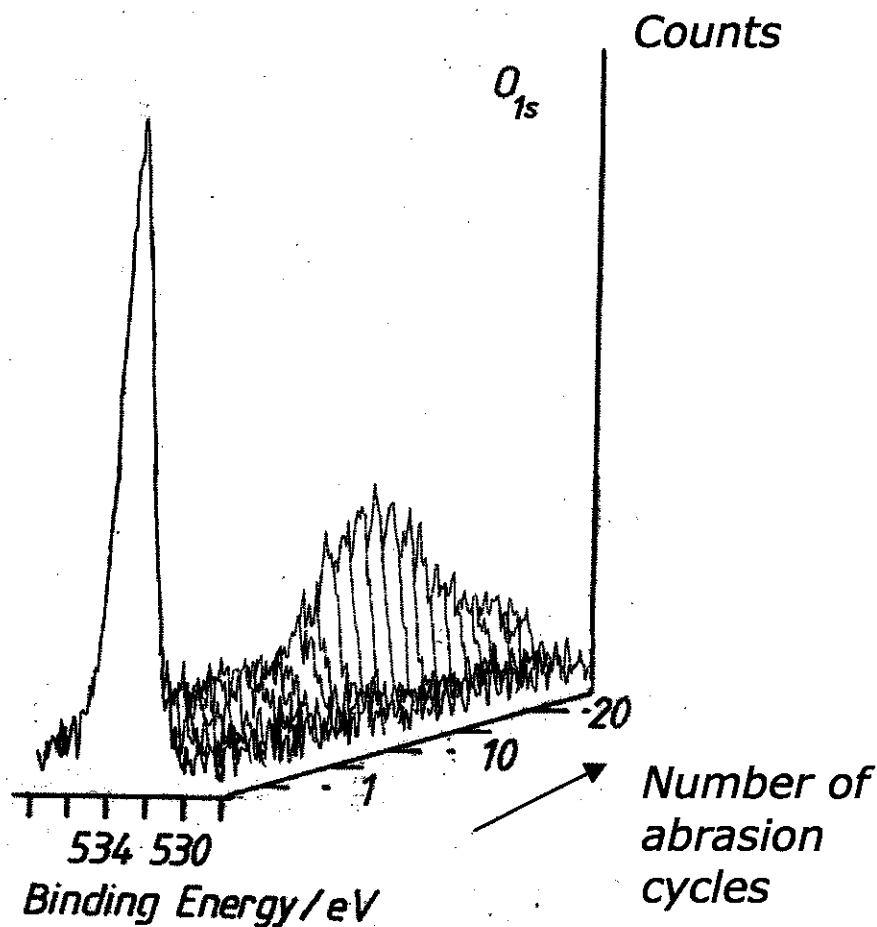


Figure IV-20: Profil XPS de l'oxygène (O_{1s}) pour une surface de SiH (111) modifiée en présence du bromure de vinylmagnésium (dans le THF) durant une abrasion ionique de l'échantillon.

IV-2-d-4- Modification à partir du chlorure d'éthynylmagnésium

Les spectres XPS d'ensemble de la surface du silicium modifiée dans le chlorure d'éthynylmagnésium montrent les mêmes tendances que celles observées pour les couches des polymères précédents. Le silicium est détecté en quantité très faible, signe de la formation d'une couche épaisse.

La comparaison des résultats obtenus avec $\text{CH}\equiv\text{CMgBr}$ et $\text{CH}\equiv\text{CMgCl}$ confirme les résultats obtenus par infrarouge. En effet, on constate qu'on arrive à former plus rapidement le

polymère avec le chlorure d'éthynylmagnésium qu'avec le bromure d'éthynylmagnésium. Pour des conditions d'anodisation identiques, le signal du silicium Si2p est beaucoup plus faible lorsqu'on utilise le chlorure comme précurseur plutôt que le bromure.

Le tableau IV-6 récapitule les résultats obtenus à partir des mesures XPS de la modification de la surface SiH (111), en utilisant ces deux précurseurs ($J = 0,5 \text{ mA/cm}^2$ pendant 1000 s), ainsi que les résultats obtenus après avoir remplacé le solvant tétrahydrofuranne (THF) par le benzène.

Tableau IV-6 : Comparaison entre les pourcentages atomiques obtenus à partir des mesures XPS dans le cas du changement du précurseur et du solvant.

	Si	C	O	Br	Cl	F
chlorure d'éthynylmagnésium dans le THF	0,2%	86,2%	6,2%	/	6,7%	0,6%
bromure d'éthynylmagnésium dans le THF	4,4%	71,1%	12%	10%	/	1,8%
bromure d'éthynylmagnésium dans le benzène	3,7%	68,1%	11,9%	7,6%	/	1,8%

La figure IV-21 représente le profil XPS du carbone (C1s) obtenu durant une abrasion ionique de la surface de SiH modifiée en présence du chlorure d'éthynylmagnésium. Le pic C1s est constant dans l'épaisseur de la couche et disparaît lorsqu'on pénètre dans le silicium.

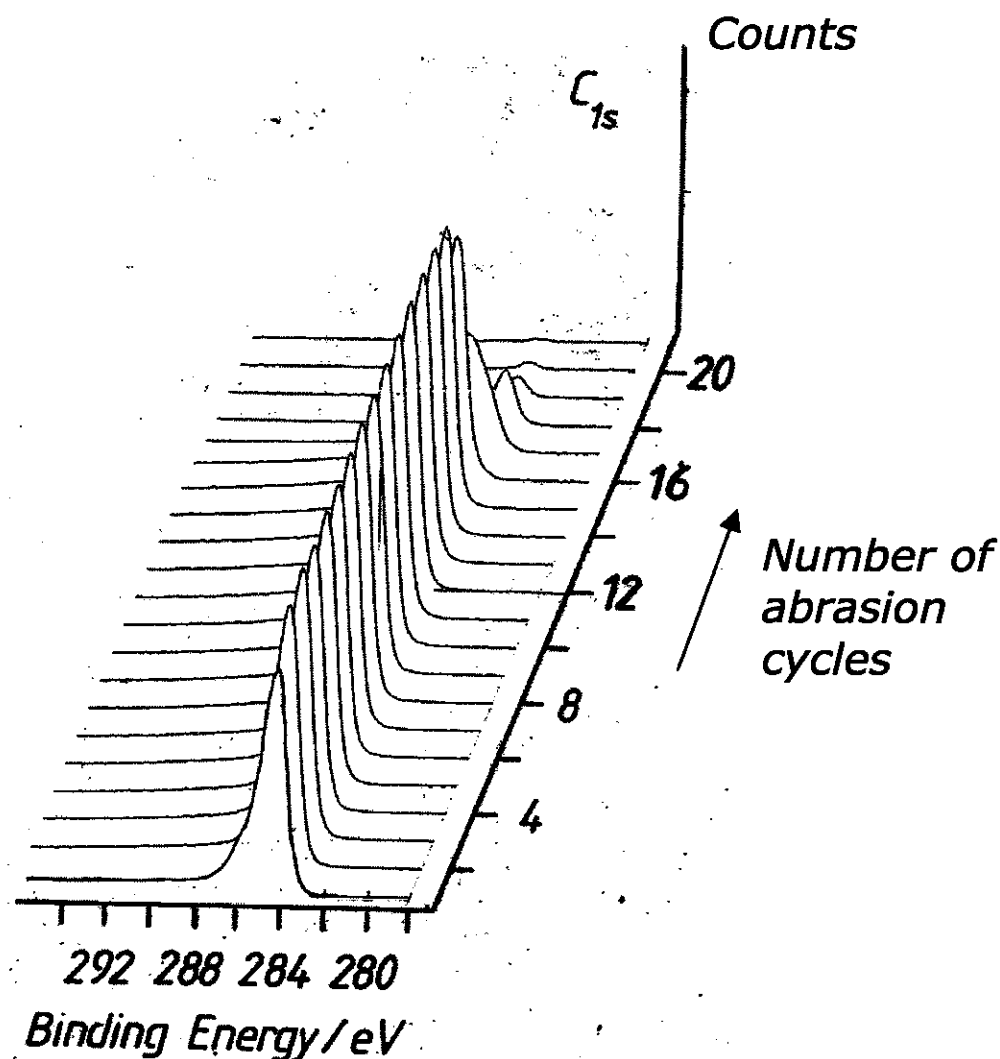


Figure IV-21 : Profil XPS du carbone (C1s) sur une surface de SiH (111) modifiée en présence du chlorure d'éthynylmagnésium (dans le THF) durant une abrasion ionique de l'échantillon.

De même, dans le cas de l'abrasion ionique de la surface de SiH modifiée à partir du chlorure d'éthynylmagnésium, nous constatons un déplacement en énergie du C1s greffé durant la 10 ième, 17 ième, 18 ième, 19 ième et 20 ième abrasion respectivement (voir figure IV-22). L'intensité du pic (C1s) devient de plus en plus faible en abrasant couche par couche la surface modifiée. Le carbone observé à basse énergie est identique à celui obtenu à partir du greffage des chaînes alkyles. On reconnaît bien le carbone lié à la surface du silicium.

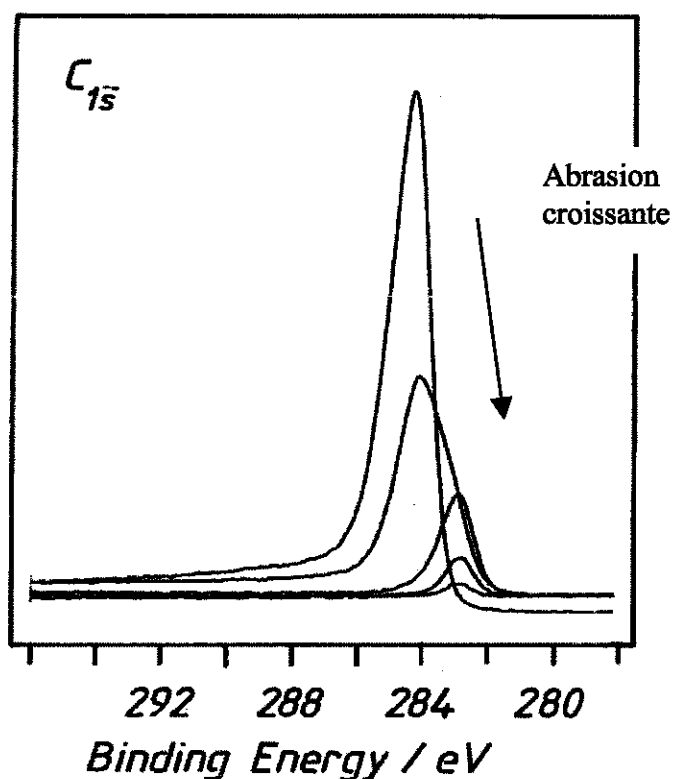


Figure IV-22 : Spectres extraits du profil XPS du C1s de la figure précédente (figure IV-21).

Le profil du doublet Cl2p aux différentes étapes d'abrasion est représenté sur la figure IV-23. La présence du chlore au sein du polymère est évidemment due au réactif de Grignard utilisé. Le profil d'intensité montre que le chlore est réparti sur toute la couche de façon homogène avec une quantité supplémentaire en surface. Sa concentration diminue brutalement quand on arrive à l'interface avec le silicium. L'interface révèle une accumulation significative du chlore, qui peut traduire l'existence de liaisons Si-Cl.

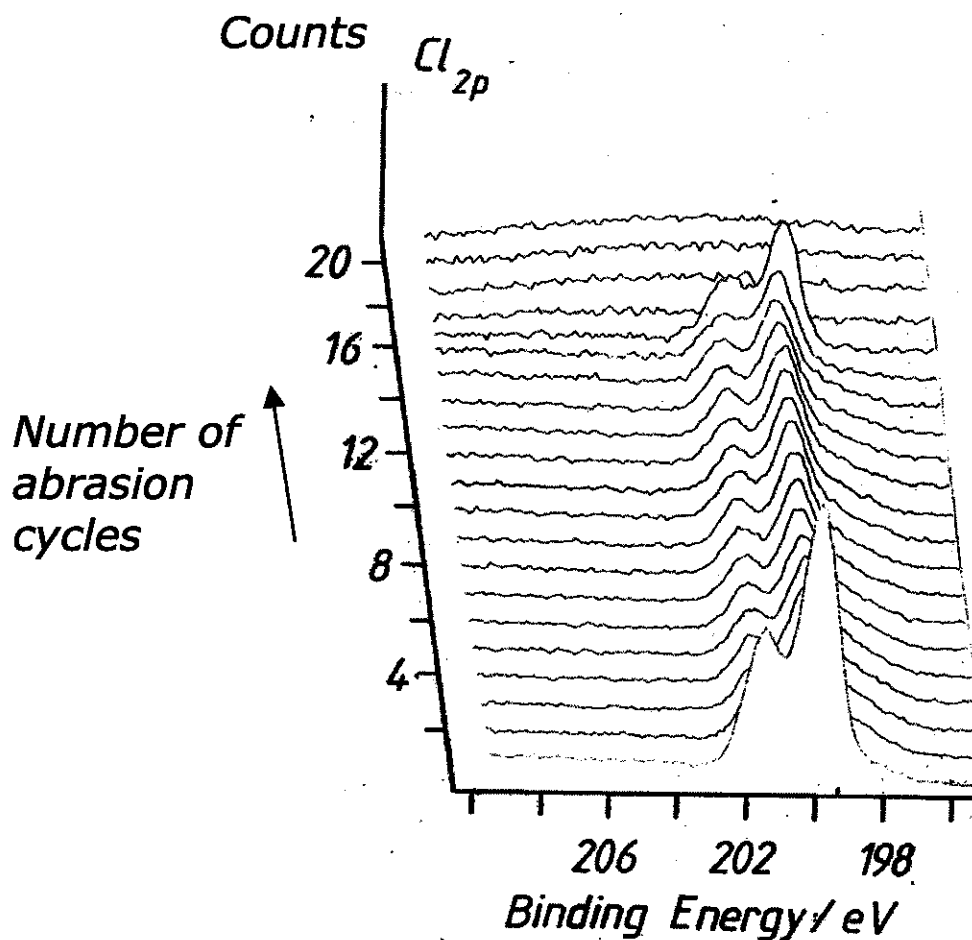


Figure IV-23 : Profil XPS du chlore (Cl_{2p}) sur une surface de SiH (111) modifiée en présence de chlorure d'éthynylmagnésium (dans THF) durant une abrasion ionique de l'échantillon.

Le profil XPS du silicium Si_{2p} obtenu durant l'abrasion de la surface montre que la couche non abrasée est suffisamment épaisse pour masquer le substrat. En traversant la couche jusqu'à l'interface, on voit apparaître le spectre du silicium élargi du côté haute énergie. En pénétrant dans le silicium il retrouve sa forme standard (voir figure IV-24).

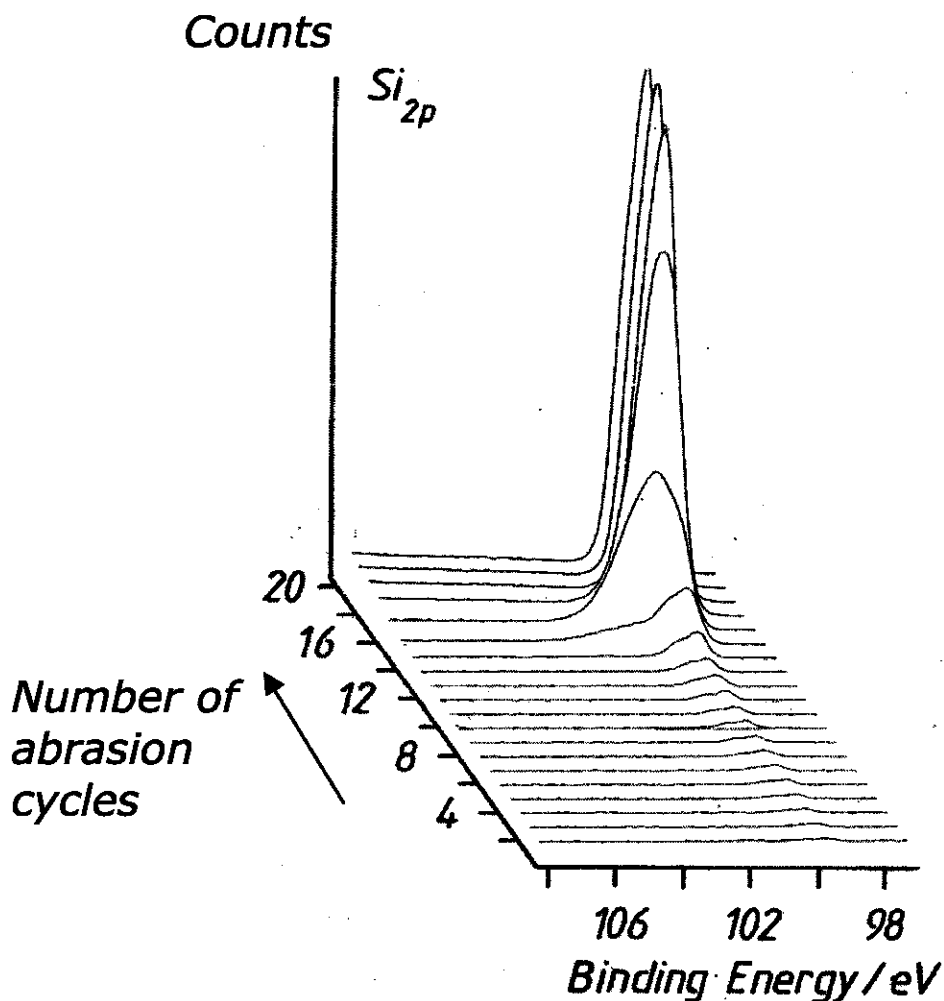


Figure IV-24 : Profil XPS du silicium (Si_{2p}) pour une surface de SiH (111) modifiée en présence de chlorure d'éthynylmagnésium (dans le THF) durant une abrasion ionique de l'échantillon.

Le profil du pic $\text{O}1s$ de l'oxygène dans le film polymère s'avère riche en enseignements. Les mesures XPS montrent que l'oxygène représente 6,2% de la composition apparente de la surface modifiée. Toutefois, le profil d'abrasion présenté sur la figure IV-25 montre que le pic est intense avant abrasion, mais qu'il est très faible dans la masse du polymère; par contre on le retrouve à l'interface silicium/polymère. Les profils Si_{2p} et $\text{O}1s$ sont donc qualitativement identiques à ceux rencontrés dans les modifications en présence de bromure de vinylmagnésium. Ils indiquent ici aussi une contribution oxygénée de la surface du polymère, et une oxydation partielle de l'interface silicium/polymère.

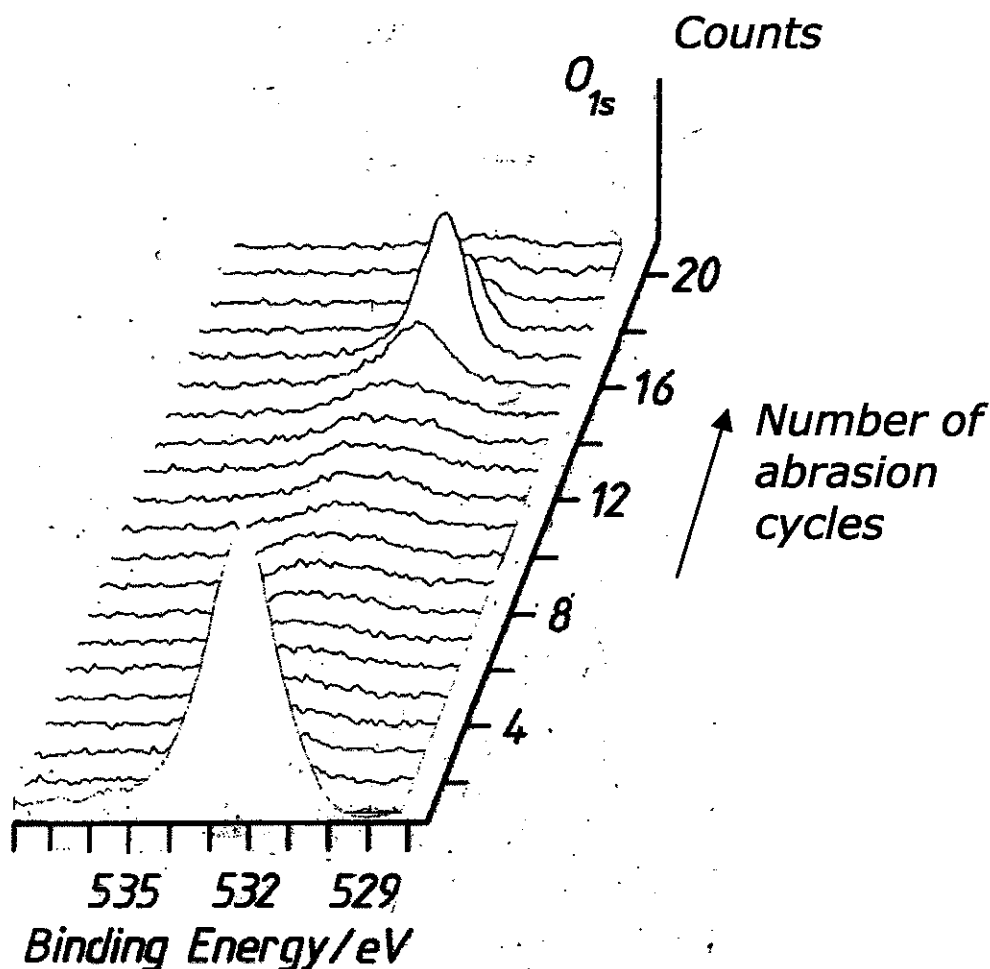


Figure IV-25: Profil XPS de l'oxygène ($O1s$) pour une surface de $SiH(111)$ modifiée en présence de chlorure d'éthynylmagnésium (dans le THF) durant une abrasion ionique de l'échantillon.

De façon générale, les mesures de photoémission X entreprises ont permis de préciser la composition des couches de polymères et leur homogénéité. Elles ont aussi pu démontrer l'ancrage covalent du polymère sur le silicium. Toutefois, l'analyse XPS du spectre du $C1s$ n'a pas permis de distinguer les simples, doubles et triples liaisons de carbone dans le polymère pour préciser quantitativement les résultats obtenus par IR. Pour cela nous avons entrepris des analyses de spectroscopie Raman afin de pouvoir identifier ces liaisons. Auparavant, nous avons étudié le comportement des échantillons sous excitation UV-visible et en particulier la photoluminescence induite dans les polymères.

IV-2-e- Photoluminescence

Les couches polymériques obtenues à partir des réactifs de Grignard portant des groupements insaturés s'avèrent luminescentes. Une étude systématique de la photoluminescence de ces films a été entreprise à l'aide du montage présenté au paragraphe I-B-5.

Pour tous les spectres de PL présentés dans ce paragraphe les films polymériques ancrés à la surface du silicium sont excités avec une raie excitatrice dans l'UV de longueur d'onde 351 nm, et avec une puissance égale à 14 mW pour une surface éclairée de 1mm².

Les polymères obtenus à partir du traitement anodique du silicium dans le bromure de phénylmagnésium et dans le bromure de 4-chlorophénylmagnésium sont fortement luminescents. La figure IV-26 montre la photoluminescence de la couche polymérique obtenue à partir du bromure de phénylmagnésium (dans l'éther). Cette luminescence est centrée dans le vert et s'étale sur l'ensemble du spectre visible.

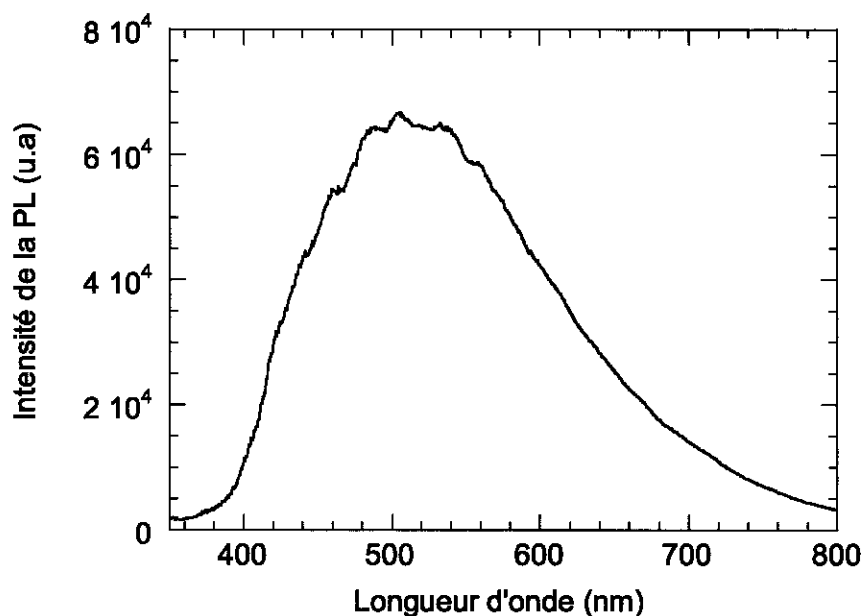


Figure IV-26 : Spectre de l'intensité de la photoluminescence du polymère obtenu à partir du bromure de phénylmagnésium ($J=0,5 \text{ mA/cm}^2$ pendant 20 mn).

La photoluminescence de la couche polymérique obtenue par modification de la surface de SiH(111) dans le bromure de chlorophénylmagnésium (dans l'éther) présente une structure, la luminescence dans ce cas est centrée dans le bleu et est faible dans la région rouge du spectre.

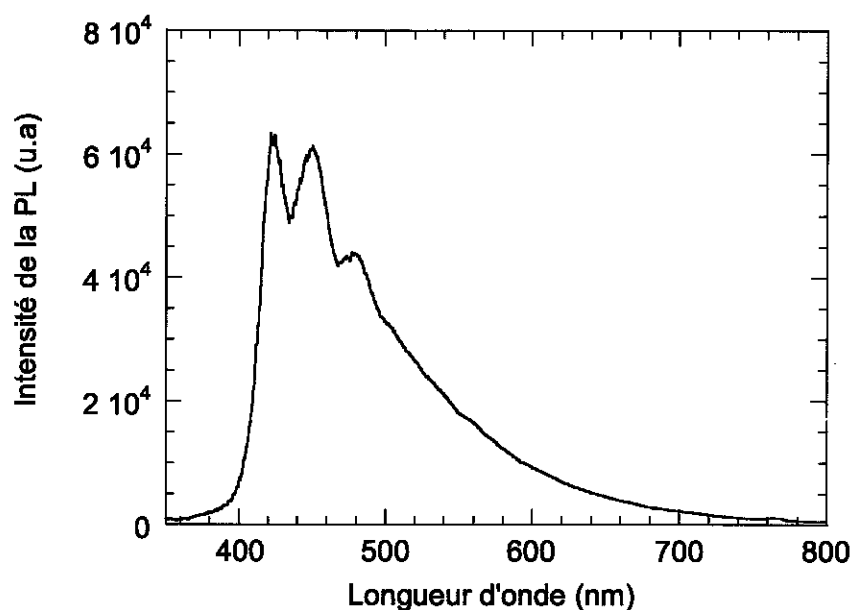


Figure IV-27 : Spectre de l'intensité de la photoluminescence du polymère obtenu à partir du bromure de 4-chlorophénylmagnésium ($J=0,5 \text{ mA/cm}^2$ pendant 20 mn).

La luminescence intense dans ces deux matériaux rappelle celle des polymères organiques conjugués.

L'intensité de la photoluminescence du polymère obtenu à partir du bromure de vinylmagnésium s'avère faible dans tous les cas. Comme le montrent les figures IV-28 et IV-29, elle reste large avec un maximum à 420 nm.

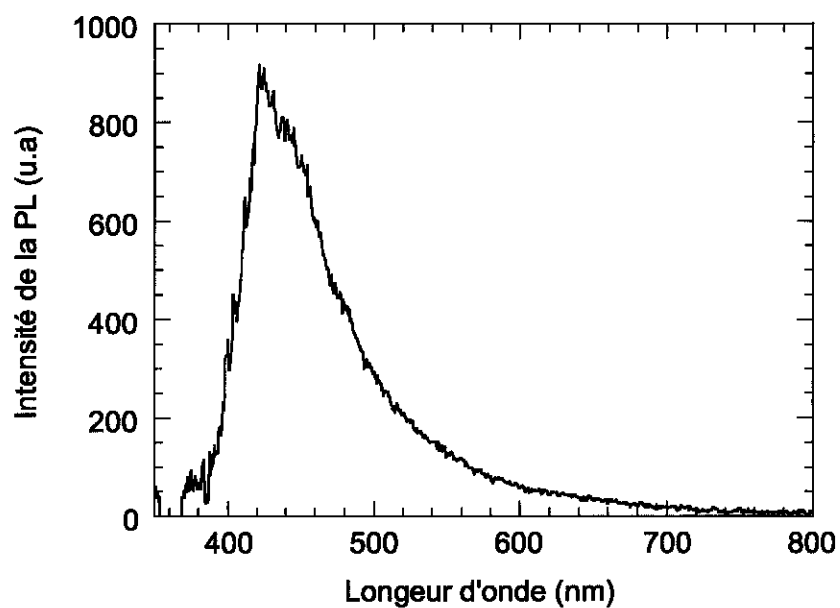


Figure IV-28 : Spectre de photoluminescence du polymère obtenu à partir du bromure de vinylmagnésium ($J=1,5 \text{ mA/cm}^2$ pendant 300s).

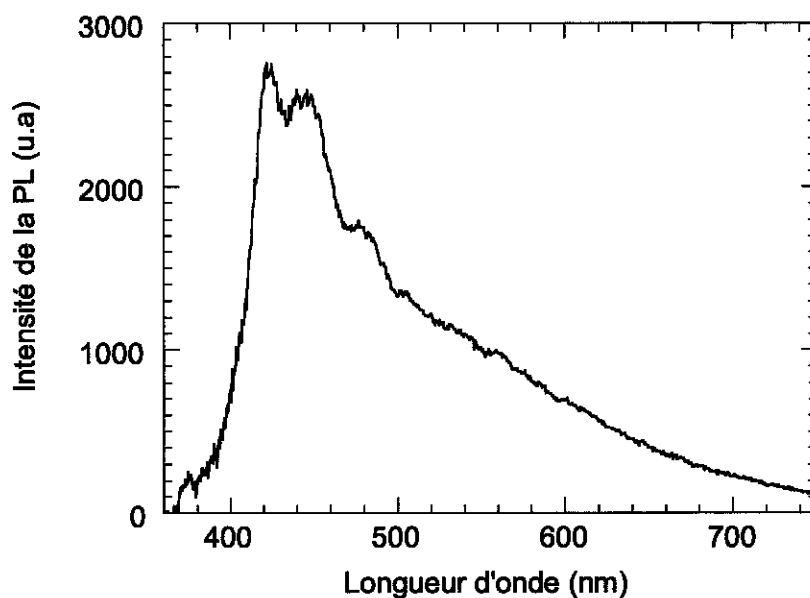


Figure IV-29 : Spectre de photoluminescence du polymère obtenu à partir du bromure de vinylmagnésium ($J=1,5 \text{ mA/cm}^2$ pendant 1000 s).

Le film du polymère obtenu à partir du chlorure d'éthynylmagnésium présente une luminescence analogue à celle du cas précédent. Cette dernière est faible et large avec un maximum au voisinage de 420 nm (voir figure IV-30). Toutefois, en utilisant le bromure d'éthynylmagnésium, la luminescence change : elle est encore moins intense mais présente une composante supplémentaire centrée à 600 nm. Ce spectre est représenté sur la figure IV-31 . L'interprétation de ce changement reste pour le moment peu claire, en raison de la caractérisation insuffisante sur les plans chimique et structural des couches obtenues à partir des chlorure et bromure d'éthynylmagnésium, et de leur différence. Toutefois, ces résultats démontrent l'importance de l'halogène dans le matériau obtenu, au moins en ce qui concerne les polymères formés à partir d'un halogénure d'éthynylmagnésium.

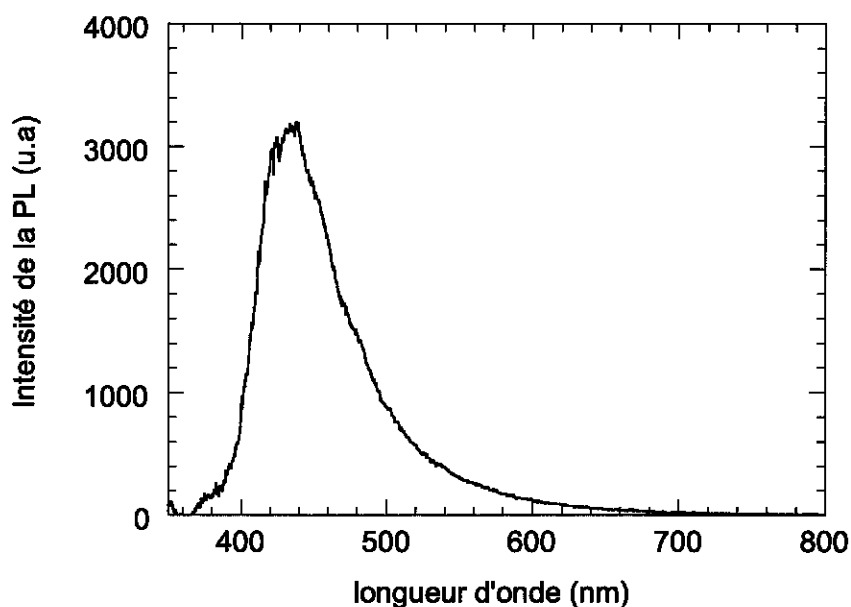


Figure IV-30: Spectre de photoluminescence du polymère obtenu à partir du chlorure d'éthynylmagnésium ($J=0,5 \text{ mA/cm}^2$ pendant 1000 s).

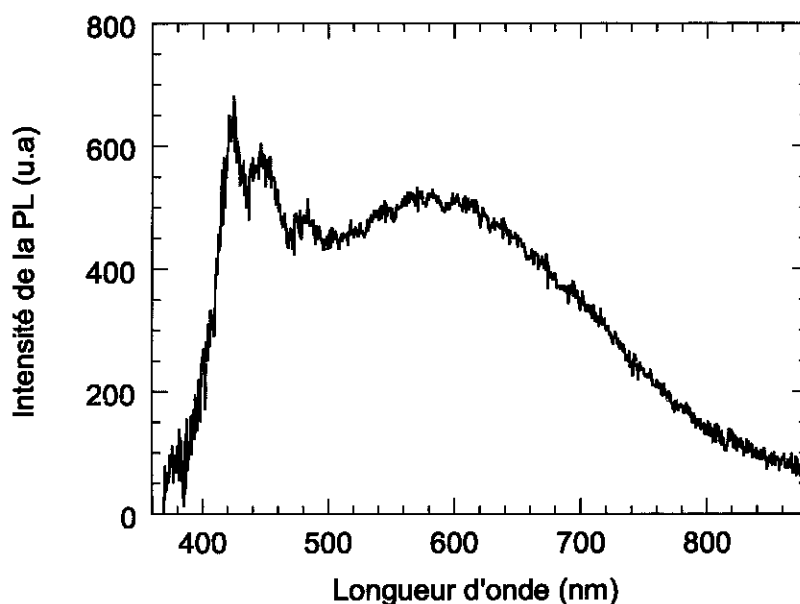


Figure IV-31: Spectre de la photoluminescence du polymère obtenu à partir du bromure d'éthynylmagnésium ($J=1\text{ mA/cm}^2$ pendant 1000 s).

A partir de ces mesures de photoluminescence, nous pouvons conclure qu'on obtient une très forte photoluminescence pour les films polymériques formés avec des groupes phényles et chlorophényles. Par contre, l'intensité de la photoluminescence mesurée est moins importante dans le cas des couches polymériques obtenues à partir des groupes vinyle et éthynyle.

IV-2-f- Spectroscopie Raman

Les expériences de Raman réalisées sur nos couches polymériques ont été effectuées en collaboration avec le laboratoire de Physique des Solides à l'Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielles (ESPCI).

La motivation essentielle pour entreprendre des mesures par spectroscopie Raman est la caractérisation des triples, doubles et simples liaisons C-C. Ces liaisons intrinsèquement peu polaires, sont difficiles à caractériser par spectroscopie IR et pourraient être plus faciles à observer par spectroscopie Raman.

Comme il a été montré au paragraphe précédent, la photoluminescence des polymères obtenus à partir du bromure de phénylmagnésium et du bromure de chlorophénylmagnésium s'avère très importante, ce qui gêne considérablement la détection des signaux Raman, qui sont masqués par cette PL intense. Ce problème subsiste pour des couches moins épaisses

obtenues en minimisant le temps du traitement anodique et en diminuant la densité de courant appliquée car alors on diminue d'autant l'intensité de la signature Raman. Pour ces raisons, nos efforts ont porté sur l'étude Raman de films épais obtenus à partir de chlorure d'éthynylmagnésium.

L'analyse par spectroscopie Raman d'une surface hydrogénée de silicium modifiée dans le chlorure d'éthynylmagnésium, en appliquant une grande densité de courant (de l'ordre de 1,5 mA/cm²), montre la présence des vibrations $\nu\text{C}=\text{C}$ à 1568 cm⁻¹ (voir figure IV-32). On observe également la présence de la vibration $\nu\text{C}-\text{C}$ à 980 cm⁻¹ ainsi que le pic représentant le silicium à 530 cm⁻¹. Un léger pic est observé dans la région 2800-3000 cm⁻¹, représentant la vibration $\nu\text{C}-\text{H}$. La vibration $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ n'a pas pu être détectée. Malgré la luminescence réduite de l'échantillon sous irradiation à 514 nm, ces vibrations Raman apparaissent superposées à un fond continu de luminescence qui empêche de moyenner le signal pendant des temps suffisamment longs (sinon on sature le CCD). Même si on détecte ainsi plus facilement la vibration $\text{C}=\text{C}$ qu'en IR, globalement ces résultats restent peu exploitables, en particulier pour évaluer quantitativement les proportions de carbone engagé dans des simples, doubles et triples liaisons au sein du polymère.

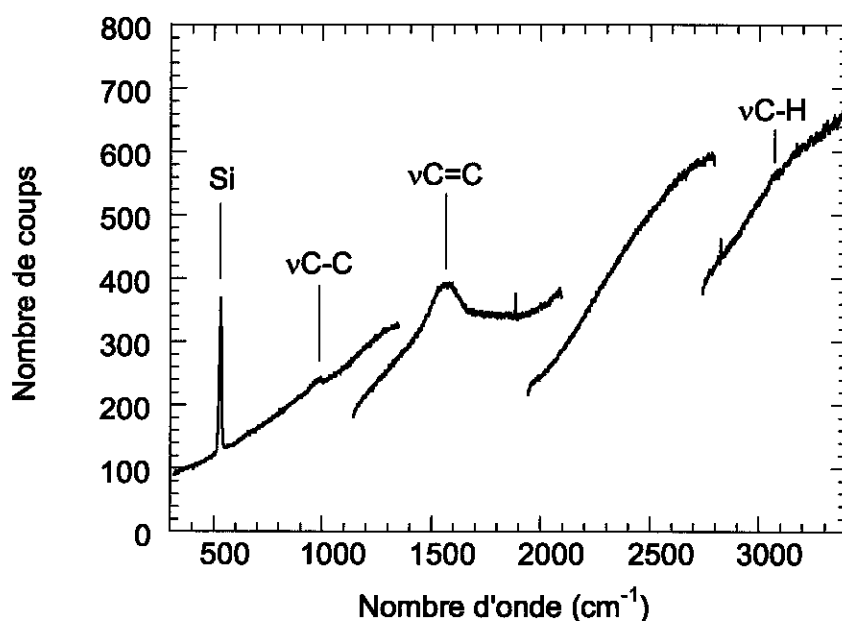


Figure IV-32 : Spectre Raman de la surface de SiH (111)
modifiée dans le chlorure d'éthynylmagnésium
($J=1,5 \text{ mA/cm}^2$ pendant 1000 s).

V-3- DISCUSSION

IV-3-a- Caractérisation des polymères obtenus à partir du bromure de phénylmagnésium et du bromure de 4-chlorophénylmagnésium

Les analyses détaillées des spectres d'absorbance IR et des données XPS permettent d'identifier le polymère formé à partir du bromure de phénylmagnésium. Il s'agit essentiellement de poly-para-phénylène⁶ (PPP). On retrouve en effet les pics présents sur le spectre IR du PPP (à 1010, 1404, 1480 et 3033 cm^{-1}). Toutefois, on trouve aussi d'autres pics, en particulier des CH aliphatiques. Certains des pics de la figure IV-3 correspondent à ceux de l'éther (figure IV-34). C'est le cas en particulier des pics dans la région 2800-3000 cm^{-1} , ainsi peut-être que de certaines contributions dans la région 1400-1500 cm^{-1} . On retrouve également les vibrations de la liaison C-O-C à 1120 cm^{-1} . Le PPP formé apparaît donc « pollué » par d'autres contributions.

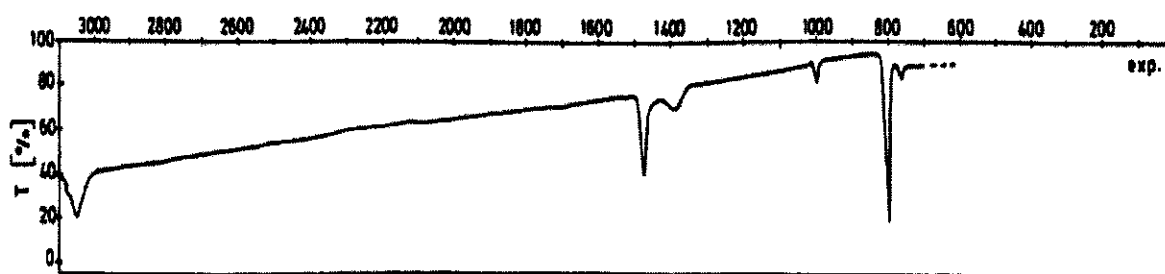


Figure IV-33 : Spectre d'absorption IR du poly-para-phénylène⁷).

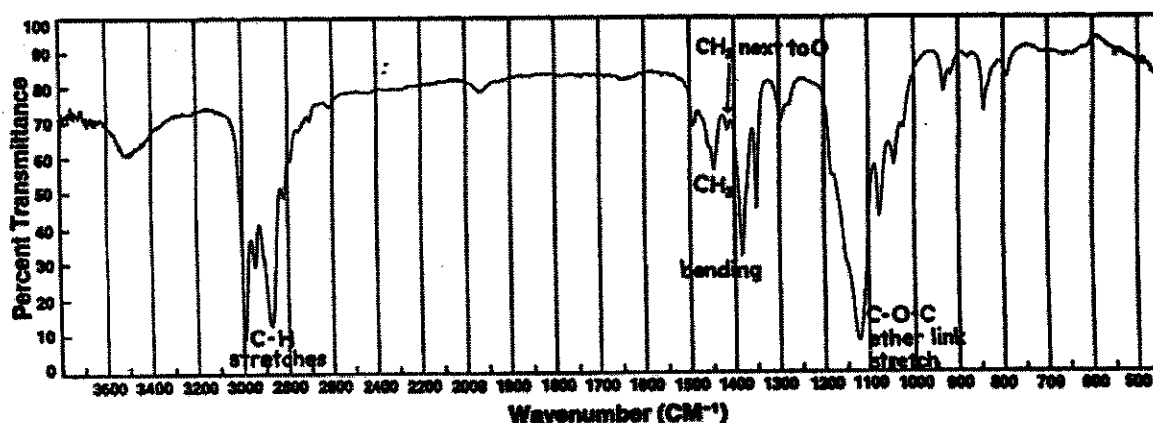


Figure IV-34 : Spectre d'absorption IR de l'éther⁸.

Certaines méthodes utilisées pour synthétiser le PPP utilisent d'ailleurs le même type de Grignard mais c'est un catalyseur qui amorce la réaction de polymérisation et non le passage de courant.⁹

Les résultats obtenus au paragraphe (IV-2-b) montrent que les contributions à l'origine des CH aliphatiques sont principalement dues au solvant, leur importance suivant l'ordre: toluène > tétrahydrofuranne > diéthyléther > benzène. Cet ordre est exactement celui de la fragilité du solvant. L'énergie de liaison des CH les plus faibles est la moins importante pour le toluène (85 Kcal/mol) puis pour le THF et pour l'éther (92 Kcal/mol). Cette dernière quantité est plus grande pour le benzène⁵ (111 Kcal/mol). L'utilisation du benzène ou du 1,2-dichlorobenzène comme solvant permet d'obtenir un polymère beaucoup plus pur, de composition sensiblement identique dans les deux cas.

On peut toutefois s'interroger sur la présence de CH aliphatiques résiduels lorsque le solvant est le benzène ou le 1,2-dichlorobenzène, puisque ceux-ci ne peuvent alors provenir du solvant. Des analyses IR ont montré une diminution de l'ordre de 70% des CH aliphatiques lorsque le solvant éther est remplacé par le dichlorobenzène. L'élimination complète de l'éther est impossible, car elle conduit à une précipitation du Grignard. Cette faible quantité résiduelle d'éther complexe le Grignard et le stabilise en solution. Les spectres RMN font apparaître un type particulier de protons, légèrement décalés en fréquence par rapport aux protons de l'éther pur. Ces protons sont attribués aux molécules d'éther liées au Grignard. L'intensité des raies associées est inchangée lorsqu'on remplace l'éther par le benzène.

Ces analyses ont donc confirmé qu'il est préférable d'utiliser le benzène ou le dichlorobenzène comme solvant afin d'éliminer la contamination des CH durant la modification de la surface SiH (111). Une élimination complète de l'éther s'avère toutefois impossible, ce qui explique vraisemblablement la persistance d'une faible contamination aliphatique du polymère formé dans le benzène ou le 1,2 dichlorobenzène.

Afin de préciser la stéréochimie du polymère, nous avons examiné dans le détail la région 1300-2000 cm^{-1} , connue pour être sensible aux substituants dans les molécules aromatiques.

Le tableau 7 donne les positions des raies vibrationnelles, relevées à partir des résultats expérimentaux obtenus à partir de la modification de la surface hydrogénée dans le bromure de phénylmagnésium, ainsi que les positions des raies vibrationnelles obtenues dans la littérature¹⁰ pour un noyau benzénique substitué en positions para, méta ou ortho.

Tableau 7: position des raies vibrationnelles dans la région 1300-2000 cm^{-1} , obtenues à partir de nos résultats expérimentaux et dans la littérature¹⁰ pour des noyaux benzéniques disubstitués. * : indique qualitativement l'intensité des raies.

Nos résultats Expérimentaux	2 substituants en position para	2 substituants en position méta	2 substituants en position ortho	poly- paraphénylène ⁷
1940 **		1940 **	1940 **	
	1910 **		1910 **	
1900 *	1900 **			
1875 *				
		1860 **		
1800 *	1800 *		1800 *	
		1785 **		
		1750 *		
			1740 *	
1725 *				
1694 **				
		1675 **		
	1640 *			
		1630 ***		
1595 ***		1600 *	1600 ***	
1578 **				
1550 *				
	1500 ***		1500 ***	
1490 ***				
1475 ***				1475 ***
	1460 ***	1460 ***		
1450 ***				
1440 *				
1378 **			1380 ***	1390 **

L'analyse de nos résultats expérimentaux présentés dans le tableau 7, montre que nous retrouvons un nombre important de raies vibrationnelles caractéristiques de substitutions en positions para et ortho. Cela suggère que notre poly-phénylène contient en fait une fraction appréciable de branchements en position ortho. D'autres pics sont également relevés qui

n'appartiennent ni au poly-phénylène ni à l'éther ; leur présence peut être due à des défauts existant dans le polymère,^{11,12} par exemple des cycles quinoniques.

Les mesures de photoémission X ont montré la présence d'un satellite $\pi-\pi^*$ dans le cas des surfaces modifiées dans le bromure de phénylmagnésium durant des traitements anodiques assez longs menant à la formation de couches polymériques épaisses (voir paragraphe IV-2-d-1). La présence de ce satellite $\pi-\pi^*$ est expliquée par le fait que lors du processus de photoémission des électrons du polymère peuvent être excités du niveau π correspondant au niveau HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) vers le niveau π^* correspondant au niveau LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital).¹³ La perte d'énergie qui en résulte pour le photoélectron conduit au satellite $\pi-\pi^*$. Ce dernier est détecté à 292,8 eV. La faible intensité du satellite $\pi-\pi^*$ pour les couches minces est compatible avec une organisation imparfaite du polymère.¹³

Le poly-phénylène obtenu à partir de nos modifications a été aussi caractérisé par sa photoluminescence (voir paragraphe IV-2-e). Cette PL est due à la recombinaison des photoporteurs entre les niveaux LUMO et HOMO précédents. Nous avons comparé le signal de PL obtenu dans notre cas à celui trouvé dans la littérature.^{14,15} Nous constatons que dans notre cas le signal de PL est centré à 2,3 eV. Dans la littérature il est repéré par sa position à 2,6 eV. Deux légers épaulements sont également observés à 2,7 eV et 2,9 eV, qui ne sont pas observés sur nos spectres. Ces différences sont vraisemblablement dues au mélange de conformations qui existe dans nos couches.

Tous ces résultats (IR, XPS, PL) démontrent sans ambiguïté que dans le processus de polymérisation à partir du bromure de phénylmagnésium ou du bromure de chlorophénylmagnésium, les liaisons au sein du groupement organique sont préservées.

A bien des égards, le polymère obtenu à partir du bromure du 4-chlorophénylmagnésium apparaît plus proche du poly-paraphénylène que celui obtenu à partir du bromure de phénylmagnésium : les spectres infrarouge présentent moins de bandes associées à des substitutions ortho ou à des défauts, et le spectre de PL apparaît beaucoup plus proche de celui du poly-paraphénylène. Toutefois, les spectres d'absorption IR indiquent la présence d'un pic à 1095 cm^{-1} . Cette raie est connue pour tous les composés contenant un noyau benzénique substitué par un chlore,⁸ ce qui permet de comprendre la quantité de chlore mesurée par XPS (8,8 %) : il provient des groupes chlorophényles. En d'autres termes, une partie des substituants Cl est conservée sur les noyaux benzéniques pendant la polymérisation.

IV-3-b- Caractérisation des polymères obtenus à partir du bromure de vinylmagnésium

Si la couche polymérique obtenue à partir des vinylmagnésiens gardait intactes les fonctions vinyliques du précurseur, on devrait obtenir un film de polyacétylène.¹⁶ Les résultats infrarouge détaillés à la partie IV-2-b montrent que le polymère présente des vibrations ν CH₂ et δ CH₂ caractéristiques du polyéthylène,¹⁷ ainsi qu'un élargissement du pic de la vibration C-H. Ceci suggère que le polymère est constitué essentiellement de polyéthylène, au sein duquel il existerait de nombreux défauts : branchements, substitutions par des atomes d'halogène et existence de doubles liaisons sur certains carbones.

On détecte en effet des liaisons CH de type alcène, mais qui apparaissent nettement moins nombreuses que les liaisons de groupements méthylènes CH₂. Leur présence est directement attribuable à des unités de départ du vinylmagnésium qui seraient greffées sans rupture de la double liaison C=C. Ces dernières sont caractérisées par leur pic à 1636 cm⁻¹. Du point de vue réactionnel, on peut donc en conclure qu'il existe un processus majoritaire s'apparentant à une réaction d'addition sur les doubles liaisons C=C, ainsi qu'un processus minoritaire où ces doubles liaisons seraient conservées au terme d'une réaction de type substitution. Contrairement au cas précédent, les radicaux vinyliques réagissent peu avec le solvant, ce qui s'explique aisément car l'énergie de liaison des C-H des vinyliques⁵ (108 KCal/mol) est sensiblement plus faible que pour les phényles. Ceci est cohérent avec l'absence constatée d'effets de solvant. Le relativement faible pourcentage d'halogène détecté par XPS suggère aussi que dans ce cas les radicaux halogène sont créés peu efficacement, ou en tout cas jouent un rôle mineur dans la réaction de polymérisation.

IV-3-c- Caractérisation des polymères obtenus à partir du chlorure et du bromure d'éthynylmagnésium

Comme dans le cas du polymère formé à partir de vinylmagnésium, il semble que le mécanisme de polymérisation à partir de l'éthynylmagnésium implique à la fois des réactions de substitution conservant la triple liaison $C\equiv C$, et des réactions d'addition conduisant à la formation de doubles liaisons $C=C$.

En revanche, contrairement au cas précédent, la spectroscopie de photoémission X révèle qu'il existe une concentration appréciable de l'halogène du précurseur organomagnésien dans le polymère, ce qui suggère que les radicaux halogènes sont formés efficacement et qu'ils jouent un rôle notable dans les réactions de polymérisation. Ceci est cohérent compte tenu de l'énergie de formation des radicaux éthylnes (128 KCal/mol), qui est suffisamment importante pour permettre la compétition efficace entre génération de radicaux éthylnes et génération de radicaux halogène lors de la décomposition anodique du Grignard.

Les spectres d'absorption infrarouge des surfaces modifiées à partir de groupements éthylnes ont montré la présence de triples liaisons $C\equiv C$. On pourrait donc penser que le polymère formé est un poly-yne¹⁸⁻²¹ ($-C\equiv C-C\dots\equiv C-C\equiv C-H$). Toutefois, des liaisons $C=C$ sont également présentes. On note aussi la présence de CH de type alcane, alcène et alcyne.

En particulier, la forte intensité du pic $\nu(C\equiv)CH$ à 3300 cm^{-1} indique que le polymère ne peut pas être formé seulement de chaînes poly-ynes (qui sont totalement déshydrogénées, sauf à leur extrémité). Une part notable des groupes éthylnes sont donc incorporés en tant que groupements latéraux sur les chaînes principales du polymère. Inversement, la relative faiblesse du pic $\nu(C=)CH$ à 3050 cm^{-1} , alors que le pic $\nu C=C$ est relativement intense (dans le spectre infrarouge et a fortiori dans le spectre Raman), serait cohérente avec l'incorporation des doubles liaisons dans la chaîne principale. Les atomes de carbone engagés dans ces doubles liaisons porteraient alors fréquemment des substituants, principalement les groupes éthylnes évoqués plus haut, ou des atomes de l'halogène du Grignard (conformément aux mesures XPS). Il est toutefois assez peu probable que les chaînes principales soient des chaînes conjuguées de type polyacétylène. Si tel était le cas, on s'attendrait à observer le mode $\nu C=C$ à une fréquence plus basse.²² Par ailleurs, le polymère incorpore aussi un nombre notable de carbones saturés, et il est plausible que ceux-ci proviennent, comme dans le cas des

polymères formés à partir des vinylmagnésiens, d'une réaction d'addition sur une double liaison préalablement incorporée au polymère plutôt que d'un fragment de solvant.

Au final, l'image schématique que l'on peut dégager de ces considérations est celle d'un polymère assez désordonné, au sein duquel les chaînes principales sont constituées d'une alternance non régulière de simples et doubles liaisons, et qui portent des groupements latéraux comportant des atomes d'halogène et des groupements éthylnyles.

IV-4- Mécanismes de polymérisation

A partir des études entreprises aux paragraphes IV-2 et IV-3, nous pouvons conjecturer que la composition du polymère obtenu dépend de la cinétique respective de deux types de réaction, des réactions d'addition et des réactions de substitution.

IV-4-a- Mécanisme de polymérisation à partir du bromure de phénylmagnésium et du bromure de 4-chlorophénylmagnésium

Si les mécanismes de modification de la surface hydrogénée de silicium à partir des groupes phényles étaient strictement identiques à ceux de l'alkylation étudiés en détail au chapitre II, la substitution de la liaison SiH par les groupements phényles serait limitée à la première monocouche, comme le représente la figure IV-35.

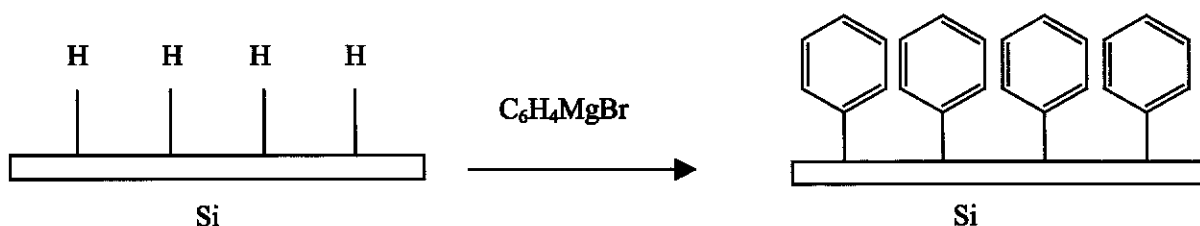
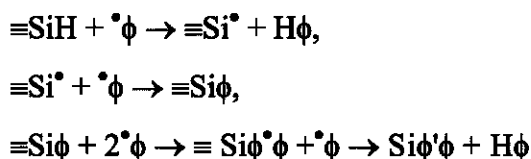


Figure IV-35 : Schéma représentatif d'une surface de silicium avec une monocouche de groupes phényles.

Mais (voir paragraphe IV-3-a), le greffage des groupements phényles ne s'arrête pas à la première monocouche. Par comparaison avec le cas des radicaux alkyles, la polymérisation des radicaux aromatiques produits par décomposition anodique des réactifs de Grignard est favorisée par leur grande réactivité.²³

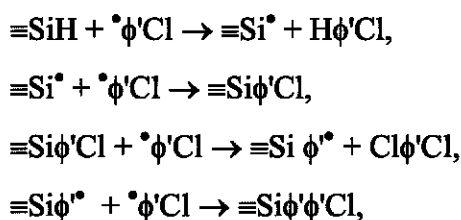
Le mécanisme de polymérisation le plus simple que l'on puisse imaginer est schématiquement :



(addition de $\cdot\phi$ sur cycle déjà greffé et élimination d'un hydrogène), où ϕ représente un groupe phényle ($-\text{C}_6\text{H}_5$) et ϕ' un groupe phénylène ($-\text{C}_6\text{H}_4-$). Ce processus peut être répété indéfiniment jusqu'à l'obtention d'un polymère épais qui croît avec le prolongement du traitement anodique. Il aboutit à la formation de polyphénylène, en accord avec les données expérimentales. En particulier, il n'y a pas d'halogène dans le polymère.

Les radicaux créés en solution peuvent réagir avec les groupes déjà greffés. Les radicaux phényles sont très énergétiques ($\phi-\text{H}$: 111 kCal/mol) et peuvent capturer un hydrogène à une molécule de solvant. C'est pour cette raison qu'il est préférable d'utiliser un solvant qui ne libère pas facilement ses atomes d'hydrogène. Pour cela, le benzène et le dichlorobenzène sont plus favorables que les éthers et permettent d'obtenir un polymère beaucoup plus pur.

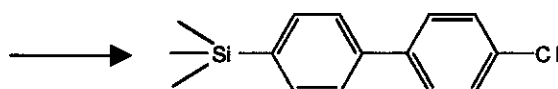
Le mécanisme précédent est aussi plausible dans le cas du 4-chlorophénylmagnésium. Dans ce cas, le chlore substitué d'un groupe greffé peut réagir avec les radicaux de l'électrolyte, menant à la substitution de l'atome de chlore par un autre radical de 4-chlorophénylmagnésium :



Ce processus peut être répété indéfiniment. Ce dernier ressemble à la méthode chimique classique de la préparation de ce polymère à partir des voies halogéno.⁹

Toutefois, une surface $\equiv\text{Si}\phi'\text{Cl}$ peut réagir avec un radical $\cdot\phi'\text{Cl}$ de deux manières

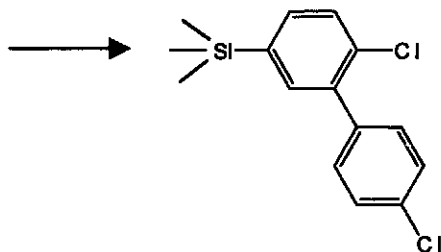
(1)- Substitution de Cl par $\phi'\text{Cl}$: qu'on appelle aussi « Ipso substitution »²⁴



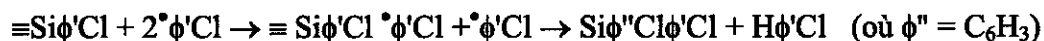
c'est le chemin réactionnel que nous avons considéré ci-dessus.

(2)- Addition de $\phi'Cl$ et élimination de H :

Dans ce cas, le radical $\phi'Cl$ s'additionne sur le noyau aromatique en position ortho ou méta, en éliminant un atome d'hydrogène.



Ceci revient à réécrire les deux dernières réactions du schéma proposé ci-dessus :



On voit que l'on forme alors un polyphénylène qui n'est pas purement du poly-paraphénylène.

Cette possibilité est en accord avec les résultats expérimentaux, car comme il a été discuté au paragraphe IV-3-a, dans le cas du bromure de phénylmagnésium ainsi que pour le 4-chlorophénylmagnésium, le branchement ne se produit pas toujours en position para. Les spectres IR et PL indiquent néanmoins que le branchement para est favorisé dans le cas du chlorophényle par rapport au cas du phényle.

Nous pouvons essayer de chiffrer la proportion de branchements para dans le cas du chlorophényle. A partir des résultats XPS, la proportion obtenue du chlore par rapport au carbone ($[Cl]/[C]$), pour une couche polymérique épaisse, est de 1/10.* Or la proportion $[Cl]/[C]$ attendue du mécanisme d'addition est de 1/6, et dans le cas de la substitution de Cl par $\phi'Cl$, ce rapport est négligeable (nul pour une couche épaisse). Si nous appelons p la proportion de branchements para (probabilité de réaction selon le chemin 1), nous avons donc : $1/10 = (1-p) \times 1/6$ soit $p = 0,4$; ce qui est assez important compte tenu du fait qu'il n'existe qu'un site disponible en position para, à comparer aux 4 sites disponibles en positions ortho et méta. L'utilisation du chlorophényle permet donc de favoriser la substitution en para, quoiqu'avec une efficacité insuffisante pour produire du poly-paraphénylène pur.

* En fait, cette proportion est un peu surestimée, car tous les cycles de la couche de surface du polymère portent un atome de chlore. Le rapport $[Cl]/[C]$ dans la masse du polymère est donc un peu inférieur à 1/10, ce qui revient à sous-estimer la valeur de p dans le calcul qui suit.

IV-4-b- Mécanisme de polymérisation à partir du bromure de vinylmagnésium et des halogénures d'éthynylmagnésium

De même que pour le cas des groupements phényles, au début de cette étude, on pourrait s'attendre à une modification de la surface hydrogénée du silicium à partir de groupes vinyles limitée au greffage de la première monocouche, comme le schématise la figure IV-36. Mais là encore, il y a polymérisation.

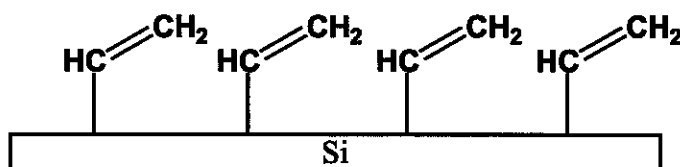
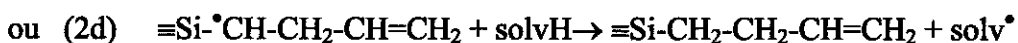
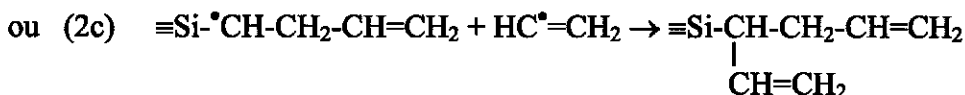
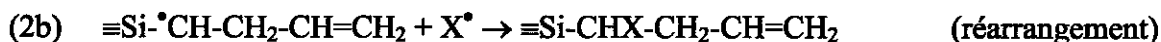
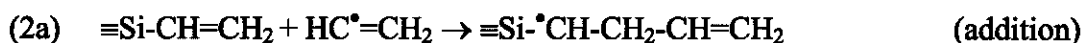
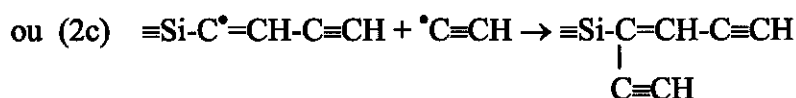


Figure IV-36 : Schéma représentatif d'une surface de silicium avec une monocouche de groupes vinyles.

Après avoir caractérisé la couche polymérique effectivement formée à la surface du silicium, nous avons essayé de comprendre et d'établir un mécanisme de polymérisation. Contrairement au cas des noyaux aromatiques, nous avons vu que les liaisons insaturées ne sont pas toujours préservées. Donc, à côté d'un mécanisme de substitution plus au moins analogue au cas précédent, une réaction d'addition semble jouer un rôle important. On peut donc postuler les réactions suivantes :



Le chemin réactionnel (1a-1b) est vraisemblablement minoritaire. Les résultats expérimentaux sont même compatibles avec l'absence de ce mécanisme. Les chemins (2a-2b), (2a-2c) ou

$$\begin{aligned} (1a) \quad & \equiv\text{Si}-\text{C}\equiv\text{CH} + \cdot\text{C}\equiv\text{CH} \rightarrow \equiv\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}\cdot + \text{HC}\equiv\text{CH} && \text{(activation)} \\ (1b) \quad & \equiv\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}\cdot + \cdot\text{C}\equiv\text{CH} \rightarrow \equiv\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH} && \text{(substitution)} \\ \text{ou} \quad & \equiv\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}\cdot + \text{X}\cdot \rightarrow \equiv\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{X} \end{aligned}$$


IV-5- Conclusion sur la polymérisation en surface

Dans le cas de la modification par des groupements alkyles, la modification de la surface de silicium est limitée à une monocouche, car les radicaux alkyles peuvent soustraire un hydrogène de la surface hydrogénée de silicium mais non de la surface ainsi modifiée.

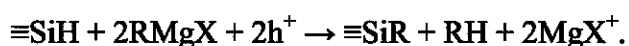
La fragilité chimique des groupes vinyle, phényle, 4-chlorophényle et éthynyle permet d'autres réactions des groupes attachés à la surface du silicium, ce qui conduit à la formation d'une couche de polymère. La disparition de la liaison SiH indique que la couche est fermement ancrée à la surface du silicium. Le mécanisme de polymérisation de la surface se fait selon la cinétique de deux types de réaction : les réactions d'addition tendent à conduire à des polymères saturés (isolants), et les réactions de substitution à des polymères conjugués (conducteurs). Dans le cas des groupements aromatiques, le noyau phényle reste intact dans la réaction qui se ramène à une substitution. Dans le cas des groupements aliphatiques insaturés, les réactions d'addition jouent un rôle dominant. La pureté des polymères obtenus peut être optimisée en choisissant un solvant résistant à l'attaque radicalaire. L'épaisseur du film peut être finement ajustée dans toute la gamme nanométrique en imposant la charge Faradique. Un intérêt de ces couches polymériques est qu'elles peuvent être luminescentes.

La possibilité de former des couches de polymères électroluminescents tels que le polyparaphénylène peut être d'intérêt pour des applications aux diodes électroluminescentes organiques. D'autre part, des groupes spécifiques peuvent être incorporés à la couche polymérique en ajoutant les molécules appropriées de précurseur à l'électrolyte, si les fonctions désirées sont compatibles avec le Grignard.

Conclusion générale

CONCLUSION GÉNÉRALE

Durant ce travail, nous avons étudié comment les atomes d'hydrogène liés à une surface de silicium préparée en milieu fluorure peuvent être substitués par différents groupements organiques au moyen de diverses méthodes chimiques, photochimiques ou électrochimiques. Nos études ont porté particulièrement sur le greffage par réaction anodique dans un réactif de Grignard RMgX.



Dans un premier temps nous avons étudié cette réaction par spectroscopie infrarouge in-situ dans le cas où R est un groupement alkyle. Dans ce cas la réaction est auto limitée : les hydrogènes superficiels sont substitués jusqu'à la limite fixée par l'encombrement stérique. L'alkylation de la surface s'avère très rapide, et si le courant est suffisamment important, le rendement faradique est de l'ordre de l'unité. Sur silicium (111) un rendement de 1 correspond à l'échange de deux charges élémentaires par atome de surface greffé, ce qui conduit au greffage d'une monocouche pour une charge Faradique de 250 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, valeur faible que l'on peut faire passer au travers de l'interface en un temps aussi court qu'une fraction de seconde.

L'étude détaillée de la cinétique d'alkylation des surfaces de silicium (111) par voie électrochimique nous a permis de comprendre le mécanisme de greffage de la surface hydrogénée par des groupements alkyles, sur des surfaces atomiquement planes et rugueuses. La comparaison des mesures avec un modèle cinétique quantitatif a permis de valider les grandes lignes du modèle réactionnel.

A l'issue de ce travail, il se dégage une bonne compréhension des mécanismes élémentaires de greffage des monocouches organiques sur silicium à partir des réactifs de Grignard. La méthode électrochimique est une méthode rapide et efficace pour le greffage de chaînes courtes. Un point important reste toutefois à bien comprendre : ce sont les facteurs influençant la qualité des couches, du point de vue organisation et compacité.

Nous avons ensuite comparé les différentes méthodes de modification. Lorsque l'on utilise un organomagnésien comme précurseur, le greffage électrochimique s'avère beaucoup plus

efficace que le greffage thermique. Nous avons démontré que la modification thermique dans RMgX est en fait un processus électrochimique à courant nul faisant intervenir simultanément la réduction d'impuretés RX présentes dans le Grignard et l'oxydation de l'organomagnésien. Nous avons par ailleurs comparé les différentes méthodes d'activation de la réaction d'hydrosilylation entre la surface hydrogénée et un alcène. L'activation photochimique s'avère plus efficace dans nos conditions que l'activation thermique ou catalytique de la réaction. Par spectroscopie infrarouge, les couches alkyles obtenues par modification photochimique dans le 1-décène s'avèrent même légèrement plus denses que celles obtenues électrochimiquement dans le bromure de décylmagnésium. En revanche, à basse température, la modification électrochimique de la surface hydrogénée du silicium par des chaînes alkyles longues (10 carbones ou plus) mène à une concentration de CH₂ en surface plus élevée que par la méthode photochimique. Cette augmentation de concentration est due à la codéposition de chaînes dans la couche organique et non à un taux de greffage plus important. En fin de compte, il apparaît que pour les chaînes longues, la réaction photochimique des alcènes sur la surface hydrogénée conduit aux couches alkyles les plus denses et les mieux ordonnées. En revanche, pour les chaînes courtes, la méthode électrochimique est la seule utilisable pratiquement, et elle conduit à des couches de très bonne qualité.

Finalement, nous nous sommes intéressés au greffage électrochimique dans le cas où le groupement R est plus réactif (groupements insaturés) qu'une chaîne alkyle. Dans ce cas, le greffage ne s'arrête pas à la première monocouche. Au contraire du cas des groupements alkyles, on obtient une couche polymérique dont l'épaisseur croît avec la durée du traitement. Cette couche est ancrée de façon covalente à la surface du silicium. L'utilisation d'un solvant résistant aux radicaux (benzène ou dichlorobenzène) s'avère importante pour obtenir des polymères exempts de résidus de solvant. On a réussi à dégager les premiers éléments des mécanismes réactionnels. La polymérisation fait intervenir deux types de réaction : substitution et addition. Les réactions d'addition dominent dans le cas des précurseurs aliphatiques. Elles tendent à saturer les liaisons multiples, et à conduire à des polymères saturés (isolants). Des réactions de substitution interviennent au contraire dans le cas des précurseurs aromatiques, ce qui conduit à des polymères conjugués (conducteurs). Ces bases fournissent un cadre simple pour comprendre les processus essentiels des mécanismes de polymérisation. Toutefois, la présence éventuelle des réactions de substitution dans le cas des précurseurs aliphatiques reste à déterminer, de même qu'il reste à maîtriser la conformation (plus ou moins linéaire ou ramifiée) des chaînes obtenues. De même, dans le cas des

précurseurs aromatiques un problème imparfaitement résolu est le contrôle de la stéréochimie de l'accrochage. De ce point de vue, il est clair que la présente étude est seulement exploratoire pour le cas des couches polymères. Bien que d'autres études soient nécessaires pour atteindre la formation contrôlée d'un matériau polymère donné, ce but ne semble pas hors de portée.

La maîtrise de la modification organique de surfaces de silicium laisse entrevoir des perspectives novatrices. D'une part, les bonnes propriétés électroniques de l'interface silicium/monocouche organique constituent une donnée favorable pour le fonctionnement des composants, ce qui permet d'envisager différentes applications comme l'utilisation de ces couches minces pour la microélectronique. Un exemple est l'emploi d'une couche organique comme couche d'accrochage pour oxyde « high-K » (oxyde de grande constante diélectrique sur silicium, susceptible de remplacer la silice comme oxyde de grille dans les transistors en vue d'une miniaturisation accrue de ceux-ci), sujet d'une thèse en cours dans notre laboratoire. On peut aussi imaginer d'autres applications dans le domaine des détecteurs chimiques et biologiques, en utilisant la sélectivité de la couche organique pour la détection et le substrat de silicium pour la transduction. De tels projets sont également à l'étude au laboratoire. En ce qui concerne les polymères, la compréhension des mécanismes fondamentaux est moins avancée. Toutefois, l'ancrage covalent du polymère à la surface du silicium confère à celle-ci des propriétés de résistance chimique exceptionnelles que l'on peut songer à exploiter. Par ailleurs, la possibilité de former des couches de polymères électro-luminescents tels que le polyparaphénylène peut être intéressante pour des applications aux diodes électroluminescentes organiques.

Annexes

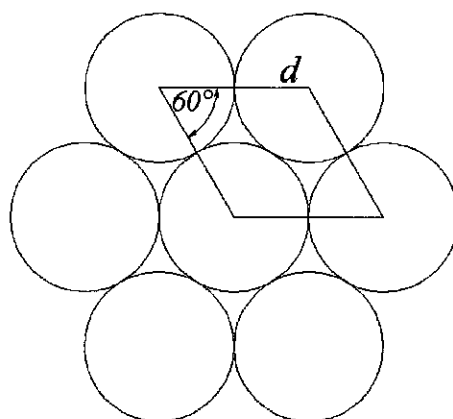
- 1- Calcul du « diamètre » d'une chaîne alkyle**
- 2- Calibration de la mesure infrarouge**

1- Calcul du « diamètre » d'une chaîne

L'encombrement d'une chaîne $(-\text{CH}_2-)_n$ peut être estimé à partir de la structure cristalline du polyéthylène. Cette structure est orthorhombique. Les chaînes sont parallèles à l'axe c et la base de la maille a pour dimensions ¹ : $a = 4,96 \text{ \AA}$, $b = 7,42 \text{ \AA}$.

Sachant qu'on a deux chaînes par maille cristalline, la chaîne occupe une surface $ab/2 = 18,4 \text{ \AA}^2$. La densité maximum de chaînes par unité de surface est donnée par l'inverse de cette aire, soit $5,4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.

On peut exprimer ces nombres sous la forme d'un « diamètre » apparent, en considérant que les chaînes sont positionnées entre elles selon le schéma suivant (c'est approximativement le cas pour le polyéthylène orthorhombique) :



Dans ce cas la surface occupée par la chaîne est donnée par :

$$S = d^2 \cos 30^\circ = 18,4 \text{ \AA}^2$$

D'où : $d = 4,61 \text{ \AA}$

La surface du silicium (111) présente $7,83 \cdot 10^{14}$ sites par cm^2 . Cette densité de sites est supérieure à la densité maximum de chaînes CH_2 par unité de surface calculée ci-dessus, ce qui explique qu'on ne peut pas greffer la totalité des sites. Une autre façon de le dire est de remarquer que la distance entre deux sites de la surface du silicium ($3,84 \text{ \AA}$) est plus petite que le diamètre calculé d'une chaîne $(-\text{CH}_2-)_n$.

2- Calibration de la mesure infrarouge

Afin d'extraire la densité de chaînes greffées à partir de l'amplitude de $\nu_{as}CH_2$, il est nécessaire de faire une calibration en mesurant l'amplitude la raie $\nu_{as}CH_2$ dans un liquide où la concentration de groupements CH_2 est connue. Pour cela nous avons choisi un alcane liquide, comme le tétradécane pour lequel la concentration de CH_2 est de $2,77 \cdot 10^{22} / cm^3$ qu'on notera par la suite C . La géométrie de nos expériences de caractérisation des couches greffées est schématisée sur la figure 1.

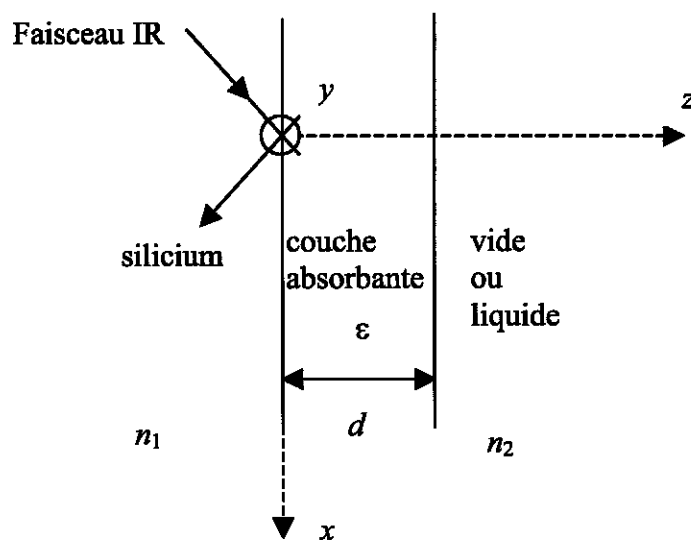


Figure 1 : Schéma d'une expérience en géométrie ATR. Le faisceau IR se propage dans un milieu d'indice de réfraction n_1 . Il est atténué par une couche absorbante de fonction diélectrique complexe ϵ et d'épaisseur d . Le milieu adjacent est supposé non absorbant et d'indice de réfraction n_2 .

La mesure permet d'obtenir l'absorption de la couche définie par la variation d'intensité réfléchie (pour une réflexion) due à la présence de la couche interfaciale. Dans l'hypothèse où l'épaisseur d de la couche absorbante de surface est bien inférieure aux autres longueurs caractéristiques du problème, on peut linéariser les expressions de la réflectivité. Alors, l'absorption de la couche en polarisation s et p est donnée par ² :

$$Abs^{(s)} = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{1}{n_1 \cos \varphi} I_y(\varepsilon_y'' d) \quad (1)$$

$$Abs^{(p)} = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{1}{n_1 \cos \varphi} \left[I_x(\varepsilon_x'' d) + I_z \frac{n_2^4}{\varepsilon_x'^2 + \varepsilon_z'^2} (\varepsilon_z'' d) \right] \quad (2)$$

ε' et ε'' désignent les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique ε . I_x , I_y , et I_z sont des coefficients sans dimensions qui caractérisent l'intensité du champ électrique à la surface dans les trois directions x , y , z . Ils sont donnés par ² :

$$I_x = \frac{4n_1^2 \cos^2 \varphi (n_1^2 \sin^2 \varphi - n_2^2)}{n_2^4 \cos^2 \varphi + n_1^4 \sin^2 \varphi - n_1^2 n_2^2} \quad (3)$$

$$I_y = \frac{4n_1^2 \cos^2 \varphi}{n_1^2 - n_2^2} \quad (4)$$

$$I_z = \frac{4n_1^4 \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi}{n_2^4 \cos^2 \varphi + n_1^4 \sin^2 \varphi - n_1^2 n_2^2} \quad (5)$$

φ est l'angle d'incidence qui est égal ici à 45° , n_1 l'indice du silicium et n_2 l'indice du milieu adjacent.

Dans le cas de la polarisation s seule la composante I_y intervient. En polarisation p , les composantes pertinentes sont I_x et I_z .

Dans nos mesures réelles on cherche à calculer le nombre de CH_2/cm^2 , qu'on notera par N . Pour caractériser l'orientation (a priori inconnue) des dipôles dynamiques par rapport à la surface, on peut définir deux populations $N_{//}$ et N_{\perp} . $N_{//}$ (respectivement N_{\perp}) est le nombre équivalent d'oscillateurs correspondant à la projection de tous les dipôles dynamiques dans le plan de la surface (respectivement sur la normale à la surface). L'absorption infrarouge étant proportionnelle au carré du dipôle dynamique, on a : $N = N_{//} + N_{\perp}$.

$$\text{Pour un milieu isotrope: } N_{\perp} = \frac{N_{//}}{2} = \frac{N}{3}$$

Nous avons mesuré l'absorption infrarouge du tétradécane dans une géométrie de réflexion interne similaire à celle utilisée dans nos expériences. Dans cette expérience de calibration, la configuration de l'interface est plus simple que celle schématisée par la figure 1, puisqu'il n'y a pas de couche interfaciale. En revanche, le milieu adjacent est absorbant et son indice \tilde{n}_2 est complexe ($\tilde{n}_2 = n_2 - ik_2$).

La mesure de calibration permet de déterminer l'absorption du liquide, définie par la perte d'intensité réfléchie (pour une réflexion) par rapport à la réflexion totale (sans absorption). Si

l'absorption est suffisamment faible ($k_2 \leq 0,1$), on peut négliger l'atténuation due à l'absorption dans la décroissance du champ électromagnétique à l'interface. Dans ce cas l'absorption dépend de la profondeur de pénétration (δ) du champ électrique, définie par ³ :

$$\delta = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{n_1^2 \sin^2 \varphi - n_2^2}}, \text{ où } \lambda \text{ est la longueur d'onde de la raie } \nu_{\text{as}}\text{CH}_2$$

$$\delta = 2,83 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$$

On note les coefficients normalisés de l'intensité du champ électrique par I_x , I_y , et I_z dans le cas de l'interface silicium/vide et par I_x^0 , I_y^0 , et I_z^0 dans le cas de l'interface silicium/tétradécane. Le tétradécane ayant un indice différent de celui du vide ($n_2=1,43$) les coefficients I_x , I_y , et I_z diffèrent de I_x^0 , I_y^0 , et I_z^0 . Avec $n_1 = 3,42$, $n_2 = 1$ ou $1,43$, $\varphi = 45^\circ$, et en utilisant les équations (3), (4) et (5), on trouve :

$$I_x = 1,98 \quad I_x^0 = 1,91$$

$$I_y = 2,19 \quad I_y^0 = 2,42$$

$$I_z = 2,39 \quad I_z^0 = 2,93$$

Pour un milieu adjacent semi-infini, l'absorption du liquide en polarisation s et p est donnée par :

$$Abs_s^0 = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{1}{n_1 \cos \varphi} I_y^0 2n_2 k_2 \frac{\delta}{2} \quad (6)$$

$$Abs_p^0 = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{1}{n_1 \cos \varphi} (I_x^0 + I_z^0) 2n_2 k_2 \frac{\delta}{2} \quad (7)$$

Pour obtenir le nombre de groupements CH_2 par unité de surface, une hypothèse est nécessaire. On peut raisonnablement supposer que le coefficient d'absorption correspondant à la vibration $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ est proportionnel à la concentration volumique de groupements CH_2 , dans la couche greffée comme dans le tétradécane. Nous supposons que le coefficient de proportionnalité est le même dans les deux milieux, soit (s'il n'y a pas de direction privilégiée dans le plan de la couche) :

$$\frac{N_{\perp}/d}{C/3} = \frac{\varepsilon_z''}{\sqrt{\varepsilon_z'}} \frac{1}{2k_2} \quad (8)$$

$$\frac{N_{//}/2d}{C/3} = \frac{\varepsilon_{x,y}''}{\sqrt{\varepsilon_{x,y}'}} \frac{1}{2k_2} \quad (9)$$

On suppose par ailleurs que $\sqrt{\varepsilon_z'} \approx \sqrt{\varepsilon_x'} = \sqrt{\varepsilon_y'} = n_2$ (où n_2 désigne ici l'indice du tétradécane).

Dans le cas de la polarisation s, l'absorption de la couche s'écrit donc à partir de l'éq (1) :

$$Abs_s = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{1}{n_1 \cos \varphi} \frac{6n_2 k_2}{C} I_y \frac{N_{//}}{2} \quad (10)$$

le rapport membre à membre des équations (10)/(6) nous donne :

$$\frac{Abs_s}{Abs_s^0} = \frac{I_y}{I_y^0} \frac{3}{C} \frac{N_{//}}{\delta}$$

D'où :

$$N_{//} = \frac{Abs_s}{Abs_s^0} \times \frac{I_y^0}{I_y} \times \frac{C}{3} \times \delta$$

Expérimentalement, on détermine $Abs_s^0 = 0,145$. D'après l'équation (6) et les valeurs données plus haut de δ et I_y^0 , on en déduit $k_2 = 0,19 \ll 1$, ce qui permet de s'assurer que l'on est bien dans le domaine de l'approximation linéaire. On en déduit: $N_{//} = 2,02 \times 10^{18} \times Abs_s$.

L'information sur N_{\perp} est contenue dans le spectre en polarisation p. L'expression de l'absorption de la couche, en considérant l'éq (2), est donnée par :

$$Abs_p = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{1}{n_1 \cos \varphi} \times \left(I_x \times \frac{N_{//}}{2} + \left(I_z \times \frac{1}{\varepsilon_z'^2} \right) N_{\perp} \right) \frac{6n_2 k_2}{C}$$

où on a tenu compte du fait que la partie imaginaire ε'' de la constante diélectrique de la couche est négligeable devant la partie réelle, ce qui nous permet d'écrire :

$$\varepsilon_z'^2 + \varepsilon_z''^2 \approx \varepsilon_z'^2 = (1,43)^4 = 4,18.$$

Afin d'éliminer le terme en $\frac{N_{//}}{2}$, on peut former l'expression suivante :

$$I_y \times Abs_p - I_x \times Abs_s = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{1}{n_1 \cos \varphi} \times I_y \times \left(I_z \frac{1}{\varepsilon_z'^2} \right) \times N_{\perp} \frac{6n_2 k_2}{C}$$

A partir de cela, on peut écrire :

$$\frac{I_y \times Abs_p - I_x \times Abs_s}{Abs_s^0} = \frac{I_y \times \left(I_z \times \frac{1}{\epsilon_z'^2} \right) \times N_{\perp}}{I_y^0 \times \frac{C}{3} \times \frac{\delta}{2}}$$

D'où :

$$N_{\perp} = \frac{C}{3} \times \frac{\delta}{2} \times \frac{I_y^0}{I_y} \times \frac{I_y \times Abs_p - I_x \times Abs_s}{Abs_s^0 \times \left(I_z \times \frac{1}{\epsilon_z'^2} \right)}$$

Connaissant les valeurs de C , δ , I_y , I_y^0 , et Abs_s^0 , on obtient :

$$N_{\perp} = 1,75 \times 10^{18} \times (2,19 \times Abs_p - 1,98 \times Abs_s)$$

Pour savoir si les couches greffées sont ordonnées ou désordonnées, il est utile de considérer

le rapport $\frac{2N_{\perp}}{N_{\parallel}}$.

$\frac{2N_{\perp}}{N_{\parallel}} = 0$: les dipôles $\nu_{as} CH_2$ vibrent parallèlement à la surface, ce qui correspond à

une conformation de chaînes perpendiculaires à la surface.

$\frac{2N_{\perp}}{N_{\parallel}} < 1$: on est dans le cas où les dipôles νCH_2 ont tendance à vibrer parallèlement à

la surface.

$\frac{2N_{\perp}}{N_{\parallel}} = 1$: on est dans le cas du désordre parfait (dipôles vibrant au hasard).

$\frac{2N_{\perp}}{N_{\parallel}} > 1$: les dipôles ont tendance à vibrer perpendiculairement à la surface.

$\frac{2N_{\perp}}{N_{\parallel}} = \infty$: les dipôles νCH_2 vibrent perpendiculairement à la surface.

A partir de $N = N_{\parallel} + N_{\perp}$, on peut calculer le nombre de chaînes/cm² qui est donné par :

$$\text{Nombre de chaînes/cm}^2 = N / (n-1)$$

où n est le nombre d'atomes de carbone de la chaîne alkyle greffée.

Références

Bibliographie de l'introduction générale

- 1- A. Ulman, *Adv. Mater.*, 1990, **2**, 573.
- 2- a)- J. M. Buriak, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 1271.
 b)- D. D. M. Wayner and Wolkow, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 2002, **2**, 23.
- 3- A. Bansal and N. S. Lewis, *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**, 4058.
- 4- H.-Z. Yu, S. Morin, D. D. M. Wayner, P. Allongue, and C. Henry de Villeneuve, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 11157.
- 5- P. Wagner, S. Noch, J. A. Spudich, W. D. Volknuth, S. Chu, R. L. Cicero, C. P. Wade, M. R. Linford, and C. E. D. Chidsey, *J. Struct. Biol.*, 1997, **119**, 189.
- 6- Z. Lin, T. Stroher, W. Cai, X. Cao, L. M. Smith, and R. J. Hamers, *Langmuir*, 2002, **18**, 788.
- 7- F. Wünsch, J.-N. Chazalviel, F. Ozanam, P. Sigaud, and O. Stéphan, *Surf. Sci.*, 2001, **489**, 191.
- 8- I. E. Vermeir, N. Y. Kim, and P. E. Laibinis, *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**, 3860.
- 9- R. Boukherroub, S. Morin, P. Sharpe, D. D. M. Wayner, and P. Allongue, *Langmuir*, 2000, **16**, 7429.
- 10- X.-Y. Zhu, V. Boiadjev, J. A. Mulder, R. P. Hsung, and R. C. Major, *Langmuir*, 2000, **16**, 6766.
- 11- P. Allongue, C. Henry de Villeneuve, and J. Pinson, *Electrochim. Acta*, 2000, **45**, 3241.
- 12- W. J. Royce, A. Juang, and N. S. Lewis, *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **77**, 1988.
- 13- S. Kar, C. Miramond, and D. Vuillaume, *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78**, 1288.
- 14- G. S. Higashi, Y. J. Chabal, G. W. Trucks, and K. Raghavachari, *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **12**, 656.
- 15- C. P. Wade and C. E. D. Chidsey, *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **71**, 1679.
- 16- M. R. Linford, P. Fenter, P. M. Eisenberger, and C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 3145.
- 17- P. Allongue, C. Henry de Villeneuve, S. Morin, R. Boukherroub, and D. D. M. Wayner, *Electrochim. Acta.*, 2000, **45**, 4591.
- 18- R. Boukherroub, S. Morin, D. D. D. Wayner, and D. J. Lockwood, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 2002, **182**, 117.
- 19- R. Boukherroub, S. Morin, D. D. D. Wayner, F. Bensebaa, G. I. Sproule, J.-M. Baribeau, and D. J. Lockwood, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 2002.
- 20- J.-N. Chazalviel and F. Ozanam, *MRS Symp. Proc.*, 1999, **536**, 155.

- 21- N. Y. Kim and P. E. Laibinis, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 4516.
- 22- J. H. Song and M. J. Sailor, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 2376.
- 23- J. M. Buriak and M. J. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 1339.
- 24- C. Gurtner, A. W. Wun, and M. J. Sailor, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1999, **38**, 1966.
- 25- A. Bansal, X. Li, I. Lauermann, N. S. Lewis, S. I. Yi, and W. H. Weinberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 7225.
- 26- J. Terry, M. R. Linford, C. Wigren, R. Cao, P. Pianetta, and C. E. D. Chidsey, *J. Appl. Phys.*, 1999, **85**, 213.
- 27- R. Boukherroub, F. Bensebaa, S. Morin, and D. D. D. Wayner, *Langmuir*, 1999, **15**, 3831.
- 28- M. R. Linford, P. Fenter, P. M. Eisenberger, and C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 3145.
- 29- J. Terry, M. R. Linford, C. Wigren, R. Cao, P. Pianetta, and C. E. D. Chidsey, *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71**, 1056.
- 30- F. Effenberger, G. Gotz, B. Bildingmaier, and M. Wezstein, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, **37**, 2462.
- 31- R. L. Cicero, M. R. Linford, and C. E. D. Chidsey, *Langmuir*, 2000, **16**, 5688.
- 32- A. B. Sieval, A. L. Demirel, J. W. M. Nissink, M. R. Linford, J. H. van der Maas, W. H. de Jeu, H. Zuilhof, E. J. R. Sudhölter, *Langmuir*, 1998, **14**, 1759.
- 33- M. M. Sung, G. J. Kluth, O. W. Yauw, and R. Maboudian, *Langmuir*, 1997, **13**, 6164.
- 34- A. B. Sieval, R. Opitz, H. P. A. Maas, M. G. Schoeman, G. Meijer, F. J. Vergeledt, H. Zuilhof, and E. J. R. Sudhölter, *Langmuir*, 2000, **16**, 10359.
- 35- J. M. Buriak, M. P. Stewart, T. W. Geders, M. J. Allem, H. C. Choi, J. Smith, D. Raftery, and L. T. Canham, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 11491.
- 36- J. E. Bateman, R. D. Eagling, D. R. Worall, B. R. Horrocks, and A. Houlton, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, **37**, 2683.
- 37- M. Warntjes, C. Vieillard, F. Ozanam, and J.-N. Chazalviel, *J. Electrochem. Soc.*, 1995, **142**, 4138.
- 38- N. Y. Kim and P. E. Laibinis, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 2297.
- 39- J. E. Bateman, R. D. Eagling, B. R. Horrocks, and A. Houlton, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 5557.
- 40- T. L. Niederhauser, G. Jiang, Y.-Y. Lua, M. J. Dorff, A. T. Woolley, M. C. Asplund, D. A. Berges, and M. R. Linford, *Langmuir*, 2001, **17**, 5889.
- 41- R. L. Cicero, C. E. D. Chidsey, G. P. Lopinski, D. D. M. Wayner, and R. A. Wolkow,

- Langmuir*, 2002, **18**, 305.
- 42- G. P. Lopinski, D. J. Moffat, D. D. M. Wayner, and R. A. Wolkow, *Nature*, 1998, **392**, 909.
- 43- R. J. Hamers, S. K. Coulter, M. D. Ellison, J. S. Hovis, D. F. Padowitz, M. P. Schwartz, C. M. Greenlief, and J. N. Russel, Jr., *Acc. Chem. Res.*, 2000, **33**, 617.
- 44- S. F. Bent, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 2830.
- 45- T. Bitzer, T. Rada, and N. V. Richardson, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 4535.
- 46- K. Hamaguchi, S. Machida, M. Nagao, F. Yasui, K. Mukai, Y. Yamashita, J. Yoshinobu, H. S. Kato, H. Oknyama, M. Kawai, T. Sato, and M. Iwatsuki, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 3718.
- 47- B. Grandidier, J. P. Nys, D. Stiévenard, C. Krzeminski, C. Delerue, P. Frère, P. Blanchard, and J. Roncali, *Surf. Sci.*, 2001, **473**, 1.
- 48- E. G. Robins, M. P. Stewart, and J. M. Buriak, *Chem. Commun.*, 1999, 2479.
- 49- C. Henry de Villeneuve, J. Pinson, M. C. Bernard, and P. Allongue, *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 2415.
- 50- P. Allongue, C. Henry de Villeneuve, J. Pinson, F. Ozanam, J.-N. Chazalviel, and X. Wallart, *Electrochim. Acta*, 1998, **43**, 2791.
- 51- T. Dubois, F. Ozanam, and J.-N. Chazalviel, *Electrochem. Soc. Proc.*, 1997, **97**, 296.
- 52- F. Ozanam, C. Vieillard, M. Warntjes, T. Dubois, M. Pauly, and J.-N. Chazalviel, *Can. J. Chem. Engin.*, 1998, **76**, 1020.
- 53- A. Fidélis, F. Ozanam, and J.-N. Chazalviel, *Surf. Sci.*, 2000, **444**, 17.

Bibliographie du chapitre I

- 1- V. A. Burrows, Y. J. Chabal, G. S. Higashi, K. Raghavachari, and S. B. Christman, *Appl. Phys. Lett.*, 1988, **53**, 998.
- 2- C. P. Wade and C. E. D. Chidsey, *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **71**, 1679.
- 3- P. Allongue, C. Henry de Villeneuve, S. Morin, R. Boukherroub, and D. D. M. Wayner, *Electrochim. Acta*, 2000, **45**, 4591.
- 4- S. P. Garcia, H. Bao, M. Manimaran, and M. A. Hines, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 8258.
- 5- W. V. Evans and E. Field, *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 720.
- 6- A. B. Sieval, A. L. Dewirel, J. W. M. Nissimk, M. R. Linford, J. H. Van der Mass, W. H. dejeu, H. Zuilhof, and E. J. R. Sudhölter, *Langmuir*, 1998, **14**, 1759.
- 7- A. B. Sieval, V. Vleening, H. Zuilhof, and E. J. R. Sudhölter, *Langmuir*, 1999, **15**, 8288.

- 8- J. M. Buriak, M. P. Stewart, T. W. Geders, M. J. Allen, H. C. Choi, J. Smith, D. Raftery, and L. T. Canham, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, **121**, 11491.
- 9- J. M. Buriak, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 1271.
- 10- R. Boukherroub, S. Morin, F. Bensebaa, and D. D. M. Wayner, *Langmuir*, 1999, **15** 3831.
- 11- J. Terry, M. R. Linford, C. Wigren, R. Cao, P. Pianetta, and C. E. D. Chidsey, *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71**, 1056.
- 12- R. Boukherroub and D. D. M. Wayner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 11514.
- 13- G. S. Higashi, Y. J. Chabal, G. W. Trucks, and K. Raghavachari, *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **56**, 656.
- 14- A. Fidélis, F. Ozanam, and J.-N. Chazalviel, *Surf. Sci. Lett.*, 2000, **444**, L7.
- 15- J.-N. Chazalviel, S. Fellah, and F. Ozanam, *J. Electroanal. Chem.*, 2002, **524-525**, 137.
- 16- J. P. Eberhart, *Analyse structurale et chimique des matériaux*, Dunod, Paris, 1989.
- 17- J. Grimblot, *L'analyse de surface des solides*, Masson, Paris, 1995.
- 18- D. Briggs, and M. P. Seah, *Practical Surface Analysis*, John Wiley and Sons, New York, 1988.
- 19- B. Drévillon, *Progress in crystal growth and characterization of materials*, 1993, **27**, 1.
- 20- D. A. Long, *Raman Spectroscopy*, Mc Graw-Hill International Book Company, New York, 1977.
- 21- J. Lascombe and P. V. Huong, *Raman spectroscopy-linear and nonlinear*, John Wiley and Sons, New York, 1982.
- 22- G. Monod-Herzen, *Luminescence*, Dunod, Paris, 1966.

Bibliographie du chapitre II

- 1- W. V. Evans and F. H. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 1474.
- 2- W. V. Evans and R. J. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 2865.
- 3- A. Fidélis, F. Ozanam, and J.-N. Chazalviel, *Surf. Sci. Lett.*, 2000, **444**, L7.
- 4- Y. Kim, M. Tuominen, I. Raaijmakers, R. de Blank, R. Wilhelm, and S. Haukka, *Electrochem. Solid State Lett.* 2000, **3**, 346.
- 5- M. R. Linford, and C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 12631.
- 6- M. R. Linford, P. Fenter, P. M. Eisenberger, and C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 3145.

- 7- J.-N. Chazalviel, A. Djebri, and F. Ozanam, *Electrochim. Acta*, 1996, **41**, 687.
- 8- M. Nakamura, M. B. Song, and M. Ito, *Electrochim Acta*, 1996, **41**, 681.
- 9- W. V. Evans and E. Field, *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 720.
- 10- A. Venkateswara Rao, F. Ozanam, and J.-N. Chazalviel, *J. Electrochem. Soc.*, 1991, **138**, 153.
- 11- J. Fossey, D. Lefort, and J. Sorba, *Free Radicals in organic chemistry*, Wiley, Chichester, and Masson, Paris, 1995 ; p. 119.
- 12- S. Fellah, A. Teyssot, F. Ozanam, J.-N. Chazalviel, J. Vigneron, and A. Etcheberry, *Langmuir*, 2002, **18**, 5851.

Bibliographie du chapitre III

- 1- D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley, and J. G. Grasselli, *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Academic press, Boston (1991).
- 2- J. H. Schachtschneider and R. G. Snyder, *Spectrochim. Acta*, 1963, **19**, 117.
- 3- J. R. Nielsen and A. H. Wollett, *J. Chem. Phys.*, 1957, **26**, 1391.
- 4- R. Boukherroub, S. Morin, F. Bensebaa, and D. D. M. Wayner, *Langmuir*, 1999, **15**, 3831.
- 5- H. Gerischer and M. Lübke, *J. Electrochem. Soc.*, 1988, **135**, 2782.
- 6- C. Gurtner, A. W. Wun, and M. J. Sailor, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1999, **38**, 1966.
- 7- C. K. Mann, and K. K. Barnes, *Electrochemical Reactions in Nonaqueous Systems*, Marcel Dekker, New York (1970).
- 8- A. J. Bard, A. B. Bocarsly, F. R. F. Fan, E. G. Walton, and M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 3671.
- 9- J.-N. Chazalviel and T. B. Truong, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 7447.
- 10- C. Liebenow, Z. Yang, and P. Lobitzn. *Electrochem. Commun.* 2000, **2**, 641.
- 11- G. Demange-Guérin and A. Caillet, *C. R. Acad. Sci. Paris Série C* 1971, **273**, 235.
- 12- J. W. Diggle and A. J. Parker, *Electrochim. Acta* 1973, **18**, 975.
- 13- J. W. Sease, P. Chang, and J. L. Groth, *J. Am. Chem. Soc.* 1964, **86**, 3154.
- 14- M. Salomon in *Physical chemistry of organic solvent systems*, A. K. Covington and T. Dickinson, Plenum Press, London and New York, 1973, p. 194.
- 15- J. B. Brzoska, I. Ben Azouz, and F. Rondelez, *Langmuir*, 1994, **10**, 4367.

Bibliographie du chapitre IV

- 1- E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids II*, Academic Press, Boston, p. 151, 1991.
- 2- A. R. Forouhi and I. Bloomer, *Phys. Rev. B*, 1986, **34**, 7018.
- 3- S. Berthier, *Optique des milieux composites*, Polytechnica, Paris, 1993.
- 4- D. A. G. Bruggeman, *Ann. Phys.*, Leipzig, 1935, 24.
- 5- R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, 56 th Edition, CRC-Press, Cleveland, p. F-224, 1975-1976.
- 6- M. Dubois, A. Naji, and D. Billaud, *Electrochim. Acta*, 2001, **46**, 4301.
- 7- D. Rakovic, I. Bozovic, S. A. Stepanyan, and L. A. Gribov, *Sol. Stat. Comm.*, 1982, **43**, 127.
- 8- C. J. Pouchert, *The Aldrich Library of Infrared Spectra* - Edition III, Aldrich Chemical Company, Inc., p. 124, 1981.
- 9- T. Yamamoto and A. Yamamoto, *Chem. Lett.*, 1977, 353.
- 10- C. J. Pouchert, *The Aldrich Library of Infrared Spectra* - Edition II, Aldrich Chemical Company, Inc., p. 498, 1975.
- 11- H. S. Nalwa, *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Vol. 2, New York, p. 246, 1997.
- 12- M. C. Pham, S. Aeiych, J. Moslih, Soubiran, and P.C. Lacaze, *J. Electroanal. Chem.*, 1990, **277**, 327.
- 13-a)- T. A. carlson, *Photoelectron and Auger spectroscopies*, Plenum Press, New York and London, 1975.
- b)- T. L. Barr, *Modern Esca : the principles and practise of X-Ray Photoelectron spectroscopy*, CRC Press, Boca Raton, 1994.
- 14- H. S. Nalwa, *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Vol. 4, New York, p. 498, 1997.
- 15- C. Gren, G. Leditzky, B. Ullrich, and G. Leising, *Synth. Met.*, 1992, **51**, 383.
- 16- J. C. W. Chien, *Polyacetylene-Chemistry, Physics and Material Science*, Academic Press, Orlando, FL, 1984.
- 17- R. G. Snyder, M. Maroncelli, H. L. Strauss, and V. M. Hallmark, *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**, 5623.
- 18- M. Kijina, Y. Sakai, and H. Shirakawa, *Synth. Met.*, 1995, **71**, 1837.
- 19- J. Kastner, H. Kuzmany, L. Kavan, F. P. Dousek, and J. Kürti, *Macromol.*, 1995, **28**, 344.
- 20- L. Kavan, *Chem. Rev.*, 1997, **97**, 3061.

- 21- L. Ravagnan, F. Siviero, C. Lenardi, P. Piseri, E. Barborini, P. Milani, C. S. Casari, A. L. Bassi, and C. E. Bottani, *Phys. Rev. Lett.*, 2002, **89**, 285506.
- 22- H. Eckhardt, S. W. Steinhäuser, R. R. Chance, M. Schott, and R. Silbey, *Solid State Commun.*, 1985, **55**, 1075.
- 23- W.V. Evans, R. Pearson, and D. Braithwaite, *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 2574.
- 24- J. Fossey, D. Lefort, and J. Sorba, *Free Radicals in Organic Chemistry*, J. Wiley, New York, 1995.
- 25- W.V. Evans and E. Field, *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 720.

Bibliographie des annexes

- 1- D. L. Dorset, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 10543.
- 2- Y. J. Chabal, *Sur. Sci. Rep.*, 1988, **5-7**, 211.
- 3- N. J. Harrick, *J. Opt. Soc. Am.*, 1965, **55**, 851.

- 21- L. Ravagnan, F. Siviero, C. Lenardi, P. Piseri, E. Barborini, P. Milani, C. S. Casari, A. L. Bassi, and C. E. Bottani, *Phys. Rev. Lett.*, 2002, **89**, 285506.
- 22- H. Eckhardt, S. W. Steinhäuser, R. R. Chance, M. Schott, and R. Silbey, *Solid State Commun.*, 1985, **55**, 1075.
- 23- W.V. Evans, R. Pearson, and D. Braithwaite, *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 2574.
- 24- J. Fossey, D. Lefort, and J. Sorba, *Free Radicals in Organic Chemistry*, J. Wiley, New York, 1995.
- 25- W.V. Evans and E. Field, *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 720.

Bibliographie des annexes

- 1- D. L. Dorset, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 10543.
- 2- Y. J. Chabal, *Sur. Sci. Rep.*, 1988, **5-7**, 211.
- 3- N. J. Harrick, *J. Opt. Soc. Am.*, 1965, **55**, 851.